



Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Masterarbeit



Bewertung des Erweichungs- und
Aufschmelzverhaltens von DRI im
Hochofen

Kevin Kribernegg, BSc

Mai 2022



EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 25.05.2022

Unterschrift Verfasser/in
Kevin Kribernegg

Kurzfassung

Die Eisen- und Stahlindustrie zählt zu den größten Verursachern von CO₂-Emissionen. Um die Ziele des Klimaabkommens von Paris zu erreichen, müssen umweltfreundlichere Verfahren und Technologien entwickelt werden. Durch Reduktion von Eisenerzen mit Hilfe von Erdgas und Wasserstoff, anstelle von Kohle, als Reduktionsmittel, ist eine beachtliche CO₂-Reduktion zu erreichen. Da eine zeitnahe Umstellung aller vorhandenen Aggregate technisch und wirtschaftlich nicht möglich ist, müssen Übergangslösungen gefunden werden. Eine solche Übergangslösung könnte die Chargierung von Direct Reduced Iron (DRI) im Hochofen sein. In dieser Arbeit werden unter Zuhilfenahme von genormten Tests wie Reduction Under Load ISO 7992, Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1 und der REAS Test verwendet. Bei diesen Tests konnte eine geringere Festigkeit des DRI im Vergleich zu Hochofenpellets festgestellt werden, sowie eine Erweiterung der kohäsiven Zone und Erhöhung der Schmelztemperaturen. Jedoch hat DRI, und sein Einsatz im Hochofen, ein signifikantes Potential, um die Emissionen der Hochofenroute zu reduzieren, und damit einen Beitrag zur Erreichung der Klimaziele leistet.

Abstract

One of the largest sources of CO₂ emissions is the iron and steel industry. To achieve the goals of the Climate Agreement of Paris, more environmentally friendly processes and technologies must be developed. With the reduction of iron ore carriers with natural gas or hydrogen as reducing agents, a considerable reduction of CO₂ can be achieved. The near-term conversion of all existing aggregates is unrealistic, therefore, temporary solutions must be found. Such a temporary solution could be charging Direct Reduced Iron (DRI) in the blast furnace. However, there is still a lack of experience in charging DRI in the blast furnace. In this work, the behavior of DRI in the blast furnace is simulated and evaluated with the aid of various methods, like Reduction Under Load ISO 7992, Low Temperature Disintegration ISO 4696-1 and REAS. These tests showed the lower stability of the DRI in contrast to blast furnace pellets. Also, the cohesive zone is expanding with the use of DRI in the blast furnace, and the melting points get higher. Nevertheless, the use of DRI in the blast furnaces has big potential to reduce emissions and therefore contributes to achieve the climate targets.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	II
Inhaltsverzeichnis	III
1 Einleitung	1
2 Einsatz von DRI und HBI im Hochofen	2
2.1 Sinn und Zweck des DRI und HBI Einsatzes im Hochofen.....	3
2.2 Industrielle Praxis	4
2.2.1 MIDREX-Verfahren.....	5
2.2.2 Hyl-ENERGIRON Verfahren.....	7
2.3 Auswirkungen des DRI Einsatzes auf den Hochofenbetrieb	8
2.3.1 Exkurs Hochofentechnologie und kohäsive Zone	8
2.3.2 Boudouard-Gleichgewicht	11
2.3.3 Erweichung und Aufschmelzen der Primärschlacke im Hochofen	11
2.3.4 Auswirkungen von DRI und HBI im Hochofen.....	12
2.4 Herausforderungen beim Chargieren von DRI	13
3 Methoden zur Bewertung von Eisenträgern für den Einsatz im Hochofen	14
3.1 Bestimmung der Reduzierbarkeit nach ISO 4695	14
3.2 Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1.....	15
3.3 Bestimmung der Druckfestigkeit nach ISO 4700.....	16
3.4 Reduction under Load nach ISO 7992	17

3.5	Bestimmung des Zusammenbackens nach ISO 11256.....	17
3.6	REAS Versuch.....	18
3.8	Gegenüberstellung der Normen.....	19
4	Experimenteller Teil.....	19
4.1	Chemische Zusammensetzungen und Vorbereitung der Einsatzmaterialien.....	19
4.2	Verwendete Geräte.....	21
4.2.1	Vertikal Reduktionsaggregat	21
4.2.2	Drehtrommel.....	25
4.2.3	REAS	26
4.2.4	Chemische Analyse.....	28
4.3	Herstellung der DRI-Pellets	28
4.4	Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1.....	31
4.5	Berechnung Möllermischung für ISO 7992 und REAS	32
4.6	Reduction under Load nach ISO 7992.....	35
4.7	REAS Versuche bei der voestalpine Stahl GmbH in Linz.....	36
4.7.1	Vorreduktion für REAS Versuche.....	36
4.7.2	REAS Versuche.....	37
5	Auswertung.....	38
5.1	Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1.....	38
5.2	Reduction under Load nach ISO 7992.....	42
5.3	REAS Versuche.....	52
5.3.1	Vorreduktion	52
5.3.2	REAS Versuche.....	54
6	Diskussion der Ergebnisse.....	60
6.1	Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1.....	60
6.2	Reduction under Load nach ISO 7992.....	61
6.3	REAS Versuche.....	62
7	Zusammenfassung.....	65
	Literaturverzeichnis	67
	Abbildungsverzeichnis	70
	Tabellenverzeichnis	73

1 Einleitung

Ein Großteil der weltweiten Eisen- und Stahlerzeugung verläuft über die sehr CO₂-emissionsintensive Hochofenroute. Durch den Druck der Politik, der Gesellschaft und der Medien wurden Maßnahmen wie das Klimaabkommen von Paris getroffen, um die Klimaerwärmung einzudämmen. Diese Maßnahmen fordern umweltfreundlichere Technologien und Prozesse. Der große Ausstoß an CO₂ in der Eisen- und Stahlindustrie könnte eingedämmt werden, indem die Erze mit Wasserstoff statt Kohlenstoff reduziert werden. Die Alternative zum Hochofen wäre die integrierte Route Direktreduktion – Elektrolichtbogenofen. Dabei wird Direct Reduced Iron (DRI) mit Hilfe von Erdgas oder Wasserstoff hergestellt. In den meisten Hüttenwerken arbeiten jedoch mehrere Hochöfen und LD-Konverter, was eine schrittweise Umstellung erforderlich macht. Als erster Schritt könnte eine Direkt-Reduktionsanlage am Standort sein. Übergangsweise könnte dann das DRI im Hochofen chargiert werden. Dieser würde dann vermehrt als Einschmelzaggregat und weniger als Reduktionsaggregat dienen. Heutzutage wird schon HBI (Hot Briquetted Iron) industriell in Hochöfen eingesetzt. Für DRI gibt es wegen seiner geringeren Festigkeit noch wenig Erfahrungen. [1]–[7]

Ziel dieser Arbeit ist, unter Zuhilfenahme verschiedener experimenteller Methoden, das Erweichungs- und Schmelzverhalten von unbrikettiertem DRI in der Möllersäule im Hochofen zu simulieren und zu evaluieren. Die Eignung dieses Eisenträgers für den industriellen Einsatz im Hochofen soll bewertet und mit anderen Materialien verglichen werden. Die dabei verwendeten Verfahren sind Reduction Under Load ISO 7992, Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1 und der REAS Test.

2 Einsatz von DRI und HBI im Hochofen

Stahl ist einer der wichtigsten Werkstoffe auf dem Weltmarkt. Im Jahr 2019 wurden knapp 1,9 Milliarden Tonnen Stahl produziert, mit einer Wachstumsrate von 3,4% im Vergleich zu 2018. Seit 1970 hat sich die weltweite Stahlnachfrage mehr als verdreifacht und soll bis 2050 nochmals um ein Drittel steigen. Die Kehrseite jedoch ist, dass die Stahlindustrie momentan für 9% der CO₂ Emissionen weltweit verantwortlich ist. Die Klimaneutralität des Übereinkommens von Paris legt fest, die Klimaerwärmung bis 2050 auf einen globalen Temperaturanstieg von 1,5 Grad Celsius zu begrenzen. Das soll mit einem Emissionsreduktionsziel von 55% bis 2030 erreicht werden. Um das zu erreichen, muss der weltweite Stahlsektor seine Emissionen um 90% verringern. Zur CO₂ und Energieemissionsreduktion müssen neue Prozesse entwickelt und deren Optimierung umgesetzt werden. Solche Prozesse wären zum Beispiel Reduktion der Eisenerzträger mit Biomasse, CCU/CCS (Carbon Capture Use and Storage) oder die Verwendung von Wasserstoff als Reduktionmittel. Weiters kann auch Elektrizität verwendet werden, um Eisenerze zu metallischen Eisen zu reduzieren. [1]–[6]

Ein Großteil der Emissionen der Eisen- und Stahlindustrie entfällt auf die primäre Route. Die Roheisenerzeugung, welche Kokerei, Sinteranlage und Hochofen umfasst, ist verantwortlich für 80-85% der Emissionen des ganzen Industriesektors. Pro Tonne Stahl produzieren der Hochofen und die Kokerei 1,8 Tonnen Kohlendioxid. Integrierte Hütten, mit Koks-betriebenen Hochöfen, produzieren aber weltweit 90% des Roheisens. Generell ist der Stahlsektor auch der größte Verbraucher von Kohle der Schwerindustrie, welche ca. 75% der benötigten Energie liefert. Der Hochofenprozess wurde in den letzten Jahrzehnten ständig optimiert, dadurch wurden dessen Effizienz gesteigert und die Emissionen gesenkt. Der Energieverbrauch pro Tonne Rohstahl wurde in den letzten 30 Jahren halbiert. Durch diese

starke Optimierung des Prozesses gibt es wenig Raum für weitere Verbesserungen. Da es für Hochöfen kein bewährtes CO₂-Abscheidungssystem (CCS) gibt, ist der beste Weg, um CO₂-Emissionen zu verringern, sie erst gar nicht zu produzieren. Geeignete Technologien für die CO₂-Emissionsreduktion, wie die wasserstoffbasierte Direktreduktion, befinden sich noch in der Entwicklung, und aus wirtschaftlichen und prozesstechnischen Gründen können daher die Hochöfen nicht einfach abgeblasen und durch andere Technologien ersetzt werden. Deswegen wird die Hochofenroute zur Roheisenerzeugung auch in den nächsten Jahrzehnten die dominante Route bleiben. Dadurch müssen zwischenzeitliche Lösungen für die Emissionsreduktion gefunden werden. Solch eine Lösung ist zum Beispiel der Einsatz von DRI und HBI im Hochofen, welches in den kommenden Kapiteln behandelt wird. [4],[5],[7]

2.1 Sinn und Zweck des DRI und HBI Einsatzes im Hochofen

Eine der aussichtsreichsten Möglichkeiten, die CO₂-Emissionen bei der Stahlproduktion zu senken, ist die Zuchargierung von vorreduzierten Eisenträgern wie HBI (Hot Briquetted Iron) und DRI (Direct Reduced Iron). DRI ist das Produkt der Reduktion von Eisenerz im festen Zustand mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff. HBI ist ein veredeltes DRI. Es wird im Gegensatz zum DRI bei einer Temperatur von über 650°C zu Briketts mit einer Dichte von über 5000 kg/m³ gepresst. Obwohl in den letzten Jahren etliche neue Verfahren auf dem Markt gekommen sind, ist der Hochofen, mit 73% der Gesamtproduktion, noch immer das dominante Aggregat, um Eisenerz zu reduzieren. Die Elektrolichtbogenroute, bei der großteils Schrott eingesetzt wird, hat im Durchschnitt einen CO₂-Ausstoß von 531 kg pro Tonne des fertigen Produkts. Im Gegensatz dazu hat der Hochofen eine um mehr als drei Mal so hohe Emission mit 1816 kg pro Tonne fertigem Produkt. Heutzutage wird schon eine CO₂-Reduktion bei der Herstellung von Rohstahl mit erdgasbasierten Direktreduktionsprozessen in Kombination mit dem Elektrolichtbogenofen von bis zu 40% im Vergleich zur Hochofen- und Konverterroute erzielt. Auch im Hochofen werden teilweise geringe Mengen an HBI zuchargiert. DRI kann auch als vorreduziertes Material in den Hochofen chargiert werden, um Pellets oder Sinter zu ersetzen. Die Menge der zu reduzierenden Erze im Hochofen wird dabei erniedrigt, und dadurch auch der Kohlenstoffverbrauch. Durch den höheren Metallisierungsgrad der Einsatzmaterialien wird gleichzeitig auch die Produktivität gesteigert. Bei optimalsten Bedingungen kann der CO₂-Ausstoß von Hochöfen mit HBI um bis zu 26,7% verringert werden. [8],[9]

2.2 Industrielle Praxis

Sowohl HBI als auch DRI sind sehr flexible Einsatzmaterialien. Sie dienen als Ersatz von hochqualitativem Schrott bei der Stahlherstellung im Elektrolichtbogenofen oder auch im LD-Konverter. Auch im Hochofen können sie helfen den Reduktionsmittelverbrauch zu verringern und die Leistung zu erhöhen. Die Herstellung von HBI und DRI erfolgt ohne Aufschmelzen, meistens in Schachtofen mit reformierten Erdgas und Wasserstoff. Schon in den 1960ern wurde beobachtet, dass der Einsatz von DRI im Hochofen funktioniert und den Energieverbrauch und die Emissionen reduziert. Jedoch wurde erst ab 1989 HBI und DRI kommerziell in Hochöfen eingesetzt, da bis dahin keine großen Mengen vorhanden waren. Erst in den letzten Jahren erhöhte sich der Einsatz von HBI und DRI in Hochöfen durch die bessere Verfügbarkeit dieser. In Versuchshochöfen wurde schon bis zu 70% der Möllermischung DRI chargiert. In kommerziellen Hochöfen jedoch nur bis 30%. [10]

DRI wird entweder aus Eisenerzpellets oder aus Stückerz hergestellt. Meist wird es in einem Schachtofen wie im MIDREX Verfahren mit reformierten Erdgas reduziert. Das chargierte Material wird dabei nicht schmelzflüssig, sondern reagiert über eine Gas-Feststoffreaktion zum Eisenschwamm oder DRI als Produkt. Der Metallisierungsgrad nach Gleichung 2-1 beträgt zwischen 85 und 95% mit einem Kohlenstoffanteil von 0,5-4%, abhängig von der Produktionsroute. Durch den abreduzierten Sauerstoff werden die Pellets porös. Auch die Schüttdichte ist wegen der Porosität gering. Bei Lagerung und langen Transportwegen können sich die Poren mit Wasser füllen und das Eisen reoxidieren. Die Reoxidation führt auch zu einer Wärmeentwicklung, welche im Extremfall zu einer Selbstentzündung führen kann. Abhilfe gegen die genannten Probleme kann eine Heißbrikettierung zu HBI schaffen. Der Unterschied zwischen DRI und HBI kann in **Abbildung 1** gesehen werden. HBI wird auf zwei verschiedene Arten hergestellt. Einerseits werden die DRI-Pellets nach der Reduktion in eine Brikettiermaschine gegeben und brikettiert. Bei der Brikettierung des DRI zu größeren Brikettes steigt die Dichte von 3,4-3,6 t/m³ auf 5,0-5,5 t/m³, und damit auch die Schüttdichte. Die chemische Zusammensetzung bleibt jedoch gleich. Dieses HBI kann ohne Probleme gelagert oder verschifft werden. Andererseits wird HBI aus DRI-Fines im Finmet oder Circored Prozess hergestellt. Bei diesen Prozessen werden in Wirbelschichtöfen Feinerze reduziert und anschließend gleich zu kompakten Brikettes gepresst. [11]–[13]

$$MG = \frac{Fe_{met}}{Fe_{tot}} \cdot 100 \quad (2-1)$$

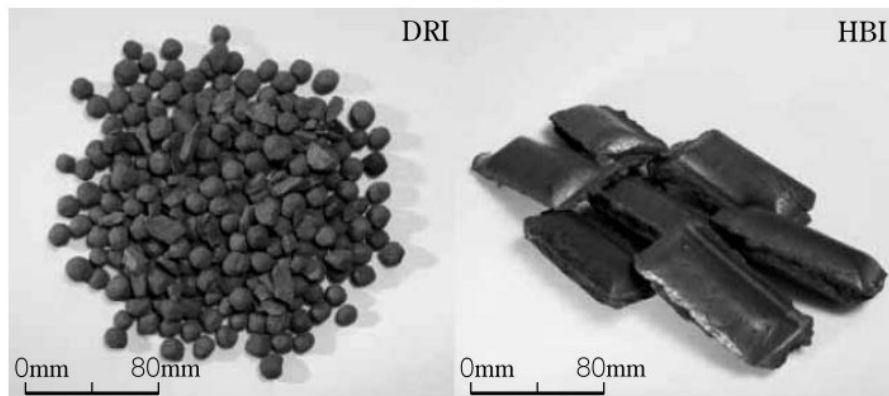


Abbildung 1: Unterschied DRI und HBI [11]

Für die Direktreduktion von Eisenerzträgern werden vier Haupttypen an verwendeten Aggregaten unterschieden: Schachtöfen, Drehrohröfen, Drehherdöfen und Wirbelschichtöfen. Die meistgenutzten Aggregate sind Schachtöfen, genauer gesagt die Schachtöfen des MIDREX und Hyl-ENERGIRON Verfahrens. Folgend eine kurze Beschreibung der wichtigsten Prozesse. [12]

2.2.1 MIDREX-Verfahren

Das MIDREX-Verfahren wurde 1967 in Ohio von der Firma Midland-Ross Co. entwickelt, welche später zur MIDREX Technologies Inc. wurde. Seit der Markteinführung im Jahr 1969 wurden mehr als 70 MIDREX-Anlagen weltweit gebaut. Der MIDREX Prozess hat einen Produktionsanteil von ca. 60% an weltweit produziertem DRI. Das resultiert aus der guten Zuverlässigkeit und der Effizienz des Prozesses. Der MIDREX Prozess besteht grundsätzlich aus zwei Anlagen. Die eine Anlage ist der Schachtofen, indem das Eisenerz mit reformierten Gas reduziert wird. Die zweite Anlage ist ein Gasreformer, der das Erdgas zum Prozessgas reformiert. Der MIDREX Prozess kann in drei Schritte aufgespalten werden: Reformation, Reduktion, und Wärmerückgewinnung. Für die Reduktion werden Eisenerzträger, wie Pellets und Stückerz, von oben in den Schachtofen gegeben. Die Eisenerzträger sinken während der Reduktion nach unten. Von unten strömen das Prozessgas, welches einen hohen Anteil an H_2 und CO am Eintritt in den Schacht hat durch die Schüttung. Die Gase reduzieren die Eisenerzträger in metallisches Eisen. Das Ofen-Topgas enthält CO_2 und H_2O als Oxidationsprodukt von CO und H_2 . Der Eisenschwamm wird im unteren Bereich gekühlt und aufgekohlt. Das DRI kann anschließend abgekühlt und gelagert werden, zu Brikettes gepresst werden oder noch heiß in einem Elektrolichtbogenofen eingesetzt werden. Ein Teil des gekühlten Topgases wird komprimiert, mit Erdgas gemischt, vorgewärmt und durch den Gasreformer geleitet. Dieser besteht aus hunderten Rohren, die mit einem Nickelkatalysator

gefüllt sind, um Erdgas (CH₄) und CO₂ und H₂O des Topgases in Prozessgas (CO+H₂) umzuwandeln. Die Abwärme des Gasreformers wird genutzt, um die Verbrennungsluft und das Prozessgas vorzuheizen, um so den Wirkungsgrad zu erhöhen. Der Reformer wird mit Erdgas und einem Teil des Topgases beheizt, da die Reformierungsreaktion des Erdgases endotherm ist. Die Reaktionsgleichungen im Schacht und Reformer sind in **Tabelle 1** aufgelistet. Das MIDREX-Verfahren ist in **Abbildung 2** dargestellt. [11],[12],[14]

Tabelle 1: Reaktionsgleichungen im Schacht und Reformer

Gasreformierung:	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	(2-2)
	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	(2-3)
Wassergas-Shift-Reaktion:	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(2-4)
Reduktion von Eisenerz:	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}/\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	(2-5)
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}/\text{H}_2 \leftrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	(2-6)
	$\text{FeO} + \text{CO}/\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$	(2-7)
Aufkohlung von DRI:	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	(2-8)
	$3\text{Fe} + 2\text{CO} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$	(2-9)
	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	(2-10)
	$3\text{Fe} + 2\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2$	(2-11)

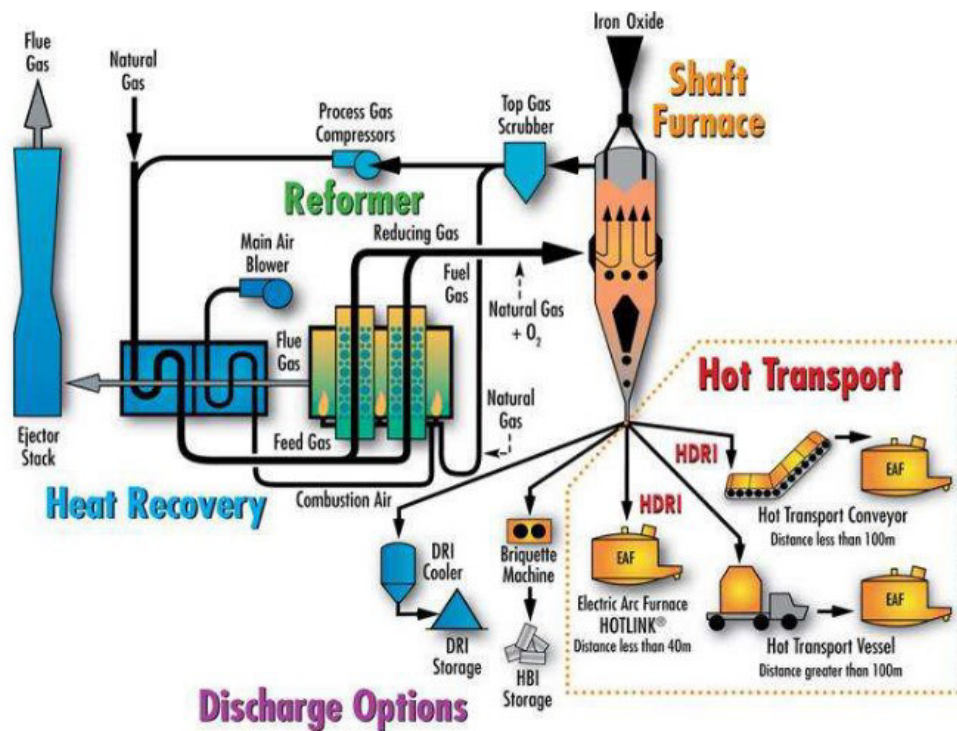


Abbildung 2: Flussdiagramm MIDREX-Verfahren [14]

2.2.2 Hyl-ENERGIRON Verfahren

Vor ca. 60 Jahren wurde von Tenova HYL der Hyl-ENERGIRON Prozess für die Direktreduktion von Eisenerzträgern entwickelt. Der Prozess ist dem MIDREX-Verfahren sehr ähnlich. Ein großer Vorteil ist die hohe Flexibilität bei der Aufkohlung des DRI. Bei diesem Prozess wird im Gegensatz zum MIDREX-Verfahren kein Gasreformer eingesetzt. Das Gas wird direkt im Ofenschacht reformiert. Die Aufkohlung des DRI kommt hauptsächlich vom Erdgas (CH_4), und kann über die Gaszusammensetzung gesteuert werden. Eine Übersicht des Verfahrens ist in **Abbildung 3** ersichtlich. [14]

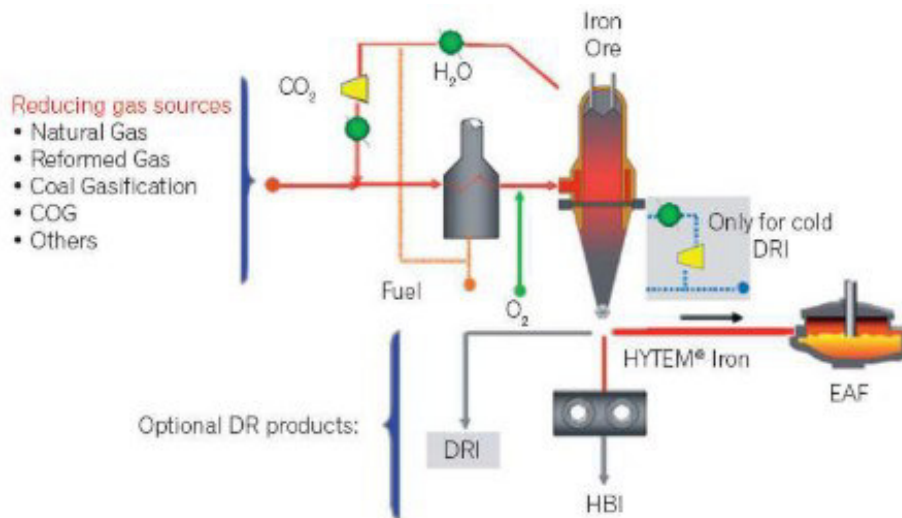


Abbildung 3: Flussdiagramm ENERGIRON Verfahren [14]

2.3 Auswirkungen des DRI Einsatzes auf den Hochofenbetrieb

2.3.1 Exkurs Hochofentechnologie und kohäsive Zone

Der Hochofen ist eines der wichtigsten Aggregate der Roheisenherstellung. In diesem Gegenstromschachtofen wird oben über die Gicht Koks, als Brennstoff und Kohlenstoffträger, und Möller (Eisenerzträger mit Zuschlägen) schichtweise in den Hochofen chargiert. Der Möller besteht meist aus einer Mischung von Stückerzen, Sinter und Hochofenpellets. Die Feststoffe wandern von oben nach unten durch den Hochofen und von unten wird durch Winddüsen heiße Luft eingeblasen (Wind). Die eingesetzten Stoffe müssen stückig sein und eine hohe Festigkeit aufweisen, um zu gewährleisten, dass genügend Hohlräume für das Durchströmen des Reduktionsgases vorhanden sind. Beim Prozess entstehen drei Produkte. Das flüssige Roheisen und die Schlacke, die im unteren Teil des Hochofens abgestochen wird, und das Gichtgas, welches den Hochofen oben verlässt. Die Feststoffe erfahren eine Reihe von chemischen und physikalischen Veränderungen bei ihrem Weg durch den Hochofen, welche in verschiedenen Zonen eingeteilt werden können, wie in **Abbildung 4** ersichtlich. Eine der wichtigsten Zonen ist die sogenannte kohäsive Zone in welcher die Erweichung bis zum Abschmelzen des Möllers bei Temperaturen zwischen 1100 bis 1300°C stattfindet. In dieser Zone liegt eine Dreiphasenströmung vor. Das Reduktionsgas steigt auf, das feste Koks sinkt ab und die Schmelze beginnt abzutropfen. Durch das Erweichen und die folgende Verflüssigung des Möllers in Kombination mit der Last der darüberliegenden Möllersäule erfolgt eine Verdichtung und Abnahme der Durchgasbarkeit. Durch die schichtweise

Chargierung von Koks und Möller, erfüllt der Koks eine Stützfunktion, um die Durchgasbarkeit zu gewährleisten. [15],[16]

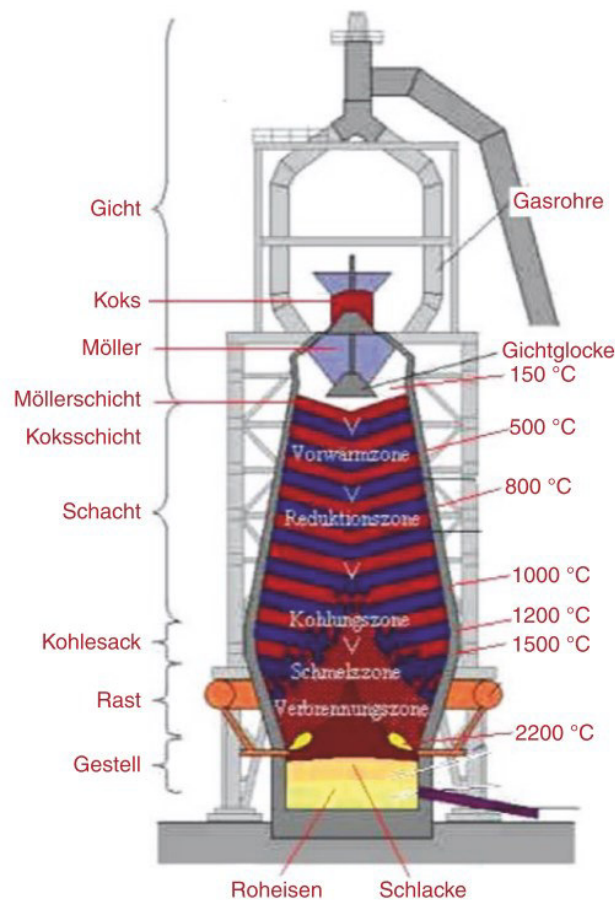


Abbildung 4: Zonen Hochofen [15]

Bis in die frühen 1950er Jahre galten Hochofen als „black box“ wegen des Mangels an Kenntnissen über den Eisenherstellungsprozess. Um den Hochofenprozess besser zu verstehen und anschließend zu optimieren, waren genaue Informationen über Vorgänge im Hochofen wichtig. Das Wissen über die Reduktionsprozesse sowie die Materialverteilungen und die Größe, Lage und Struktur der kohäsiven Zone ist dazu nötig. Aber auch Erkenntnisse des Übergangs von Silizium, Schwefel und Kohlenstoff in die Schlacke und das Metall waren nötig, um den ganzen Prozess zu verstehen. Die großen Forschungsdurchbrüche über das Abschmelz- und Erweichungsverhalten im Hochofen, gelangen aber erst 1959 im U.S. Bureau of Mines und in den 1970er Jahren im Iron and Steel Institute of Japan. Dabei wurden Hochofen plötzlich beim Abstellen rasch abgekühlt (eingefroren). In den USA wurde dabei der Hochofen mit leicht wasserdampfhaltigem Stickstoff gespült und die Hochofenummantelung mit Wasser besprüht. Nach 32 Stunden war der Hochofen auf unter 93°C abgekühlt. Dabei wurden knappe 76.500 m³ Stickstoff verbraucht. Als der Hochofen auf Raumtemperatur

abgekühlt war, wurde die Hochofenummantelung Stück für Stück von oben nach unten weggeschnitten, und vom Hochofeninneren wurden tausende Proben genommen. In den 1970er Jahren wurden in Japan vier experimentelle Hochöfen und neun Betriebshochöfen der Forschung zur Verfügung gestellt. Diese Hochöfen wurden mit Stickstoff, aber auch teilweise nur mit Wasser abgekühlt und anschließend untersucht. Diese Untersuchungen gaben einen breiten Aufschluss über die Prozesse, Verteilungen und verschiedenen Zonen in Hochöfen, mit denen der Hochofenprozess optimiert werden konnte. Bei den Untersuchungen wurde auch die große Bedeutung der kohäsiven Zone für den Hochofenbetrieb erkannt. Durch das Wissen ihrer Form und Position konnte die Kontrolle des Hochofenprozesses verbessert werden. [17],[18]

Die Einflussfaktoren auf die Form der kohäsiven Zone sind die Verteilung der chargierten Materialien, Verhalten des Materials in der stückigen und kohäsiven Zone, Bedingungen und Koksfluss in der Verbrennungszone. Alle diese Faktoren sind voneinander abhängig. Heutzutage wird die Form der kohäsiven Zone im Hochofen mit mathematischen Modellen und mit den Betriebs- und Prozessdaten errechnet. Um die CO₂ Emissionen zu reduzieren, muss auch der Reduktionsmittelverbrauch auf Kohlenstoffbasis reduziert werden. Was wiederum die Durchgasbarkeit beeinflusst. Wie in **Abbildung 5** erkennbar, bildet die kohäsive Zone je nach Betriebsparameter unterschiedliche Formen aus. Solche Formen wären zum Beispiel eine a) eine umgekehrte V-Form, b) eine flache umgekehrte V-Form und c) eine W-Form. Aber auch asymmetrische kohäsive Zonen sind bekannt. [16],[19]

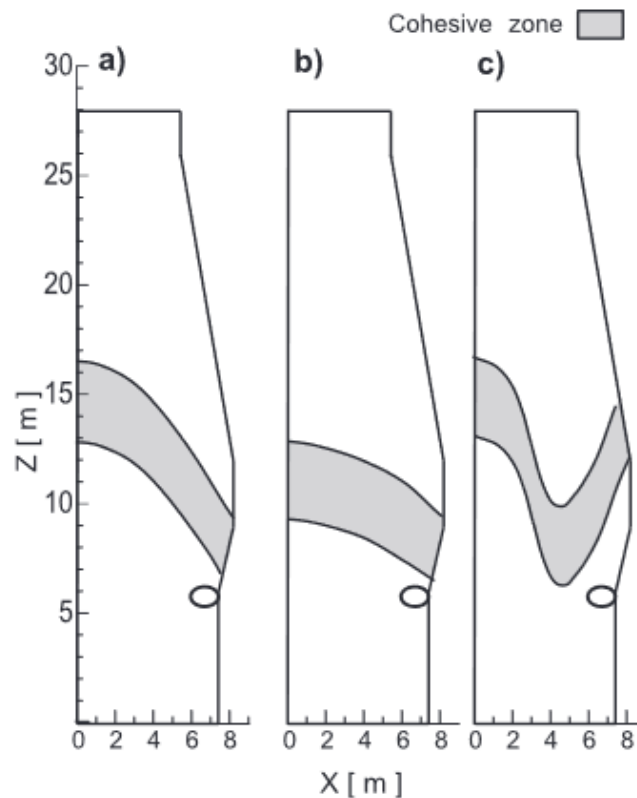


Abbildung 5: Verschiedene Formen der kohäsiven Zone im Hochofen [16]

2.3.2 Boudouard-Gleichgewicht

Eine der zentralen Reaktionen, die im Hochofen ablaufen, ist die Boudouard-Reaktion, wie in Gleichung 2-2 angegeben. Dabei reagiert der Koks im Hochofen mit Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid. Hohe Temperaturen verschieben das Gleichgewicht auf die Produktseite da dies eine endotherme Reaktion mit einer Enthalpie von $\Delta H_{298} = +172,42 \text{ kJ/mol}$ ist. Eine Druckerhöhung schiebt das Gleichgewicht auf die Eduktseite, da nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs nach Le Chatelier die Anzahl der Moleküle abnimmt. [15],[20],[21]



2.3.3 Erweichung und Aufschmelzen der Primärschlacke im Hochofen

Die sich bildende Primärschlacke in der kohäsiven Zone des Hochofens besteht aus der Gangart die in den chargierten Eisenträgern enthalten sind. Die Schmelztemperatur wird von der Basizität und auch durch die Alkalien im Hochofengas beeinflusst. In der **Abbildung 6** sind die Konturen eines abschmelzenden Partikels zu erkennen. Unter a) ist der Partikel noch fest,

unter b) beginnt der Partikel zu erweichen, dabei werden die Ecken und Kanten etwas runder. Unter c) ist der Schmelzpunkt erreicht. Unter d) der Fließpunkt wo das Material ausfließt. [22]

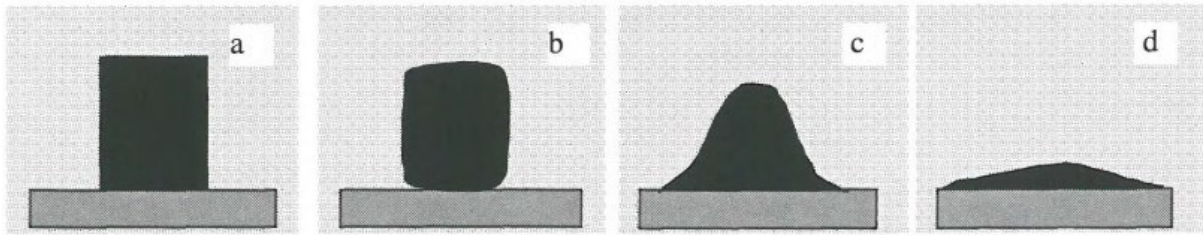


Abbildung 6: Konturen eines aufschmelzenden Partikels [22]

2.3.4 Auswirkungen von DRI und HBI im Hochofen

Da HBI und DRI schon in einem vorangegangenen Prozess vorreduziert wurden, muss das in ihnen enthaltene metallische Eisen im Hochofen nur mehr erschmolzen und nicht mehr reduziert werden. Das senkt wiederum die Reduktionsmittelrate und den Brennstoffverbrauch. Bei einer Verwendung von 100 kg HBI pro Tonne Roheisen, kann die Reduktionsmittelrate um ca. 25 kg pro Tonne Roheisen gesenkt werden. Wenn die Koksrate verringert wird, muss auch die PCI-Rate angepasst werden. Jedoch kann der chargierte Koks nicht unlimitiert verringert werden, da der Koks die Chargierstruktur und die Durchgasbarkeit im Hochofen mitbeeinflusst. Die Produktivität des Hochofens kann bei einer Chargierung von 100 kg HBI pro Tonne Roheisen um 10% erhöht werden. Die Gasausnutzung sinkt jedoch bis zu 1% pro 100 kg HBI pro Tonne Roheisen. Das bedeutet, dass der Anteil an $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ im Gichtgas sinkt, und der CO/H_2 Anteil im Gichtgas steigt. Dadurch steigt der Heizwert des Gichtgases um ca. 1,5%. Da HBI ein vorreduzierter Eisenträger ist, muss folglich weniger Eisenoxid im Hochofen reduziert werden. Die Durchgasbarkeit im Hochofen zeigt keine negative oder positive Reaktion bei der Mitchargierung von HBI. Auch die Gichtgastemperatur und die Kühlkapazität bleiben unverändert. Die Roheisenqualität wird durch einen hohen Kohlenstoffgehalt und einen niedrigen Schwefelgehalt bestimmt. Die Reduktionsmittel haben meist einen hohen Gehalt an Schwefel. Jedoch wird der Schwefelgehalt des Roheisens nicht nur durch die Reduktionsmittel bestimmt, sondern auch durch die Schlackenrate und Schmelzrate. Durch den HBI Einsatz kann der Koksverbrauch vermindert werden, und somit auch die Schwefeleinbringung in den Hochofen. Da Schwefel die Aufkohlung bremst, bringt der Einsatz von HBI im Hochofen auch einen höheren Kohlenstoffgehalt im Roheisen. [6],[9]

2.4 Herausforderungen beim Chargieren von DRI

Vor der Chargierung in den Hochofen wird das DRI gelagert und transportiert. Durch seine hohe Porosität haben die DRI-Pellets eine große spezifische Oberfläche. Dadurch ist auch die Neigung zur Reoxidation sehr groß, welche aber mit der Lagerzeit abnimmt, da auch die spezifische Oberfläche währenddessen abnimmt. Auch der Metallisierungsgrad der Pellets sinkt dadurch. Auch beim Chargieren von DRI kommt es durch das Gichtgas zur Reoxidation vom DRI. Dadurch kann die Verminderung des Reduktionsmittelbedarfs geringer als erwartet ausfallen. Das Verhalten beim Erweichen und Abschmelzen von Eisenträgern in der kohäsiven Zone des Hochofens kontrolliert deren Form, Position und Dicke. Auch die Verteilung beim Chargieren hat Einfluss darauf. Ein großer Anteil des Druckabfalls im Hochofen entsteht in der kohäsiven Zone. Um einen effizienten Hochofenbetrieb zu gewährleisten, muss die Schmelztemperatur der Eisenträger im Hochofen relativ hoch sein, und die Differenz zwischen Erweichungs- und Schmelzpunkt so klein wie möglich sein. Die kohäsive Zone ist ein maßgeblicher Faktor für die Effizienz und Produktivität des Hochofens. In dieser Zone verlieren die Eisenträgerschichten ihre Durchlässigkeit und der Gasdurchfluss geschieht nur in den Koksschichten. Der Verlust der Durchlässigkeit der Eisenträger lässt sich nicht nur auf die sich bildende flüssige Phase zurückführen, sondern auch auf die sich bei hoher Temperatur verformende feste Phase durch den Druck der Möllersäule. Die Festigkeit des DRI ist nicht sehr hoch, und die Gefahr eines starken Druckabfalls in der kohäsiven Zone ist gegeben. Das Verhalten von DRI im Hochofen hängt auch stark von den mitchargierten Stoffen, folglich von der Basizität ab. Die niedrige Druckfestigkeit, auch als CCS (Cold Crushing Strength) bezeichnet, ist beim DRI im Gegensatz zu anderen Möllerbestandteilen viel niedriger. Die CCS liegt beim DRI im Bereich von 20 bis 40 MPa, und im Vergleich dazu weist HBI eine CCS von ~120 MPa auf. HBI ist mit seiner Druckfestigkeit im Stande die Last der Möllersäule im Hochofen auszuhalten, und dadurch die Durchgasbarkeit in der kohäsiven Zone zu gewährleisten. Zusatzstoffe wie zum Beispiel Bentonit können die CCS von DRI jedoch erhöhen. Bei DRI mit einem Gehalt von 4% Bentonit wird die Druckfestigkeit durch lange Reduktion bei hohen Temperaturen auf bis zu 200 MPa erhöht. [23],[24],[25],[26]

3 Methoden zur Bewertung von Eisenträgern für den Einsatz im Hochofen

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, spielt die kohäsive Zone im Hochofen eine große Rolle beim Betrieb des Hochofens. In dieser Zone starten die stückigen Eisenträger im Möller zu Erweichen. Diese schmelzen schließlich durch weitere Erhitzung, Reduktion und Aufkohlung ab. Neben den operativen Kontrollaktionen, wie das Erz/Koks-Verteilungsverhältnis, ist die Formation der kohäsiven Zone hauptsächlich abhängig vom Erweichungs- und Abschmelzverhalten der Eisenträger im Möller. Dadurch wurden experimentelle Methoden entwickelt, um die Eignung der Eisenträger für den Hochofen zu bestimmen. Einige dieser Methoden werden in den folgenden Punkten beschrieben. [17]

3.1 Bestimmung der Reduzierbarkeit nach ISO 4695

Die Reduzierbarkeit eines Eisenerzträgers gibt an, wie leicht sich der gebundene Sauerstoff im Eisenoxid von diesen entfernenbar ist. Dabei können sowohl natürliche als auch schon verarbeitete Eisenerzträger getestet werden. Dabei werden Pellets auf eine Größe zwischen 10,0 mm und 12,5 mm ausgesiebt. Sinter und Stückerze werden jedoch auf eine Größe von 10,0 bis 16,0 mm ausgesiebt. Nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 105 °C, bis es keine Massenabnahme mehr gibt, werden 500g Probenmaterial abgewogen und in die entsprechende Retorte gegeben. Nach dem Aufheizen unter Stickstoffatmosphäre auf 950°C, wird der Eisenerzträger in einer Kohlenmonoxid- und Stickstoffatmosphäre reduziert. Nachdem der Sauerstoffverlust 65% erreicht hat, wird die Reduktion gestoppt und unter

Stickstoffatmosphäre abgekühlt. Anschließend kann der Reduktionsgrad in Abhängigkeit der Zeit nach Gleichung 3-1 und der Reduzierbarkeitsindex nach Gleichung 3-2 berechnet werden. Dabei ist in der Gleichung des Reduktionsgrades m_0 die eingewogene Masse, m_1 die Masse vor Reduktionsbeginn, m_t die Masse nach der Reduktionszeit t , w_1 ist der Anteil an Fe(III) und w_2 der gesamte Eisenanteil. Bei der Formel für den Reduzierbarkeitsindex ist t_{30} und t_{60} die Zeit in Minuten, um einen Reduktionsgrad von 30% bzw. 60% zu erhalten. [27]

$$R_t = \left(\frac{0,111 \cdot w_1}{0,430 \cdot w_2} + \frac{m_1 - m_t}{m_0 \cdot 0,430 w_2} \cdot 100 \right) \cdot 100 \quad (3-1)$$

$$\frac{dR}{dt} \left(\frac{O}{Fe} = 0,9 \right) = \frac{33,6}{t_{60} - t_{30}} \quad (3-2)$$

3.2 Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1

Der Niedertemperaturtest nach ISO 4696-1 beschreibt eine experimentelle Methode, um die Größenreduktion (Zerfall und Feinkornbildung) von Eisenträgern, wie Stückerz, Sinter und Pellets, bei niedrigen Temperaturen zu evaluieren. Dabei werden die Eisenträger mit einer Mischung aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Stickstoff, unter den Bedingungen, die der Niedertemperatur-Reduktionszone im Hochofen entsprechen, reduziert. [28]

Vor der Reduktion wird das Probematerial auf eine Stückgröße von 10,0 mm bis 12,5 mm ausgesiebt. Anschließend werden 500g in eine entsprechende Retorte gegeben, und isotherm bei 500°C für 60 Minuten reduziert. Nach dem Abkühlen, Ausbauen und Abwägen (m_0) der Probe wird sie in eine spezielle Drehtrommel gegeben und bei 30 Umdrehungen pro Minute für insgesamt 300 Umdrehungen gedreht. Anschließend wird die Probe mit 6,30 mm, 3,15 mm und 500 μ m Siebe ausgesiebt. Die Grobfraction auf den Sieben mit 6,30 mm (m_1), 3,15 mm (m_2) und 500 μ m (m_3) wird abgewogen. Die Korngrößenverteilung wird anschließend mit drei RDI-Werten (reduction degradation index), Massenanteil in Prozent größer als 6,30 mm, Massenanteil kleiner als 3,15 mm und kleiner als 500 μ m ermittelt. Die Formeln zur Berechnung sind in Gleichung 3-3, 3-4 und 3-5 ersichtlich. In Bezug auf die Durchgasbarkeit

und Gichtstaubanfall sind hohe $RDI_{+6,3}$ und niedrige $RDI_{-3,15}$ und $RDI_{-0,5}$ -Werte für den Hochofenbetrieb günstiger. [28]

$$RDI_{+6,3} = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (3-3)$$

$$RDI_{-3,15} = \frac{m_0 - (m_1 + m_2)}{m_0} \cdot 100 \quad (3-4)$$

$$RDI_{-0,5} = \frac{m_0 - (m_1 + m_2 + m_3)}{m_0} \cdot 100 \quad (3-5)$$

Eine Abwandlung dieser Methode ist der Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-2. Dabei wird die Probe für 30 Minuten bei 550°C mit einer Mischung aus Kohlenmonoxid und Stickstoff in der Retorte gespült. Anschließend wird die Probe für 900 Umdrehungen in eine Drehtrommel gegeben, mit einem 2,8 mm Sieb gesiebt, und der RDI-Wert für das Material kleiner als 2,8 mm berechnet. [29]

3.3 Bestimmung der Druckfestigkeit nach ISO 4700

Die mechanische Festigkeit ist eine wichtige Eigenschaft von Eisenerzträgern im Hochofen. Ihre Größenverteilung und Festigkeit beeinflussen die Permeabilität, Gasverteilung und Reduktionsverhalten in den Reduktionsprozessen. Diese Druckfestigkeit gibt an, wie sich solche Pellets unter Druck verhalten. Bei der Bestimmung der kalten Druckfestigkeit nach ISO 4700 werden Eisenerzpellets untersucht. Diese Methode ist nicht anwendbar bei zylindrischen Agglomeraten, Briketts oder reduzierten Eisenerzpellets. Sechzig oder mehr Pellets mit einer Größe von 10 mm bis 12,5 mm kommen nach dem Trocknen bei 105°C einzeln auf die Testapparatur. Bei dem Test wird ein Eisenerzpellet zwischen zwei Platten mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10 mm/min bis 20 mm/min zusammengedrückt. Der Versuch ist zu Ende, wenn der Druck auf unter 50% des maximalen Druckes zurückfällt, oder der Plattenabstand die Hälfte des ursprünglichen Abstands (Pelletdurchmesser) erreicht. Die Druckfestigkeit ist der maximale Druck des Tests. Der arithmetische Mittelwert aller geprüften Pellets ergibt die Druckfestigkeit der getesteten Eisenerzpellets. [30],[31]

3.4 Reduction under Load nach ISO 7992

Diese Norm spezifiziert eine Methode um die Stabilität von Eisenträgern, wie Stückerze und Pellets, unter den Bedingungen der Reduktionszone im Hochofen, zu evaluieren. Dabei werden nach dem Trocknen bei 105°C Proben, mit einer Korngröße von 10,0 mm bis 12,5 mm, auf 1200g abgewogen. Anschließend werden die Proben in einer speziellen Retorte bei 1050°C mit einer Mischung aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Stickstoff reduziert. Weiters wird die Probe mit einem Druck durch eine Druckplatte mit 50 kPa beaufschlagt, welche das Gewicht der Möllersäule darüber darstellen soll. Bei einem Reduktionsgrad von 80% wird die Reduktion beendet. Als Ergebnis wird der Reduktionsgrad über die Zeit aufgezeichnet. Weiters wird die Differenz der Höhe der Probe vor und nach der Reduktion bis zu einem Reduktionsgrad (nach Gleichung 3-1) von 80% ermittelt. Auch die Differenz des Durchfließenden Gasdrucks, zu Beginn und am Ende der Reduktion, wird ermittelt und ausgewertet. [32],[33]

3.5 Bestimmung des Zusammenbackens nach ISO 11256

Diese Methode wird verwendet, um das Zusammenbacken von Eisenerzpellets unter den Bedingungen der Direktreduktionsprozesse zu ermitteln. Dabei werden nach dem Trocknen der Pellets bei 105°C Proben mit 2000g Masse portioniert. Die Korngröße der Pellets soll zwischen 10 mm und 16 mm betragen. In der Retorte wird die Probe auf 850°C unter Stickstoff aufgeheizt. Danach beginnt die Reduktion mit einer Gasmischung, die aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff besteht. Ab einer Stunde Reduktion wird ein Druck von 147 kPa auf die Probe ausgeübt. Die Reduktion wird abgebrochen, wenn ein Reduktionsgrad (nach Gleichung 3-1) von 95% erreicht ist. Nachdem die Probe abgekühlt ist, wird sie vorsichtig aus der Retorte genommen und die Masse der zusammengebackenen Cluster gemessen. Anschließend werden die Cluster in eine Drehtrommel gegeben und mit 5 Umdrehungen beaufschlagt. Nach jeweils 5 Umdrehungen wird die Masse der übrig gebliebenen Cluster gewogen. Anschließend wird der CI-Wert (clustering index) berechnet, der Aufschluss über das Zusammenbacken der Eisenerzpellets gibt. [34]

3.6 REAS Versuch

Die Standardtests nach ISO, zur Bewertung von Eisenträgern für den Hochofeneinsatz, bringen nur Ergebnisse bis zu 1100°C. Aus diesem Grund wurde von SGA (Studiengesellschaft für Eisenerzaufbereitung) in Deutschland der sogenannte REAS-Schmelzofen (Reduktion, Erweichung und Abschmelzen) entwickelt. Dieser Test simuliert den Hochofenprozess von der Beschickung bis zum Abschmelzen. Der Versuch dauert circa um die acht Stunden, um die Zeit eines Partikels im Hochofen zu simulieren. Die Probemasse, bestehend aus Eisenerzträgern, mit einer Größe von 10 mm bis 12,5 mm, von ca. 740 g wird bis zum Aufschmelzen aufgeheizt, jedoch bei 900°C für 70 Minuten isotherm gehalten. Bei der Chargierung in die Retorte werden zuerst Keramikpellets, dann eine Schicht Koks, dann die Eisenerzträger und anschließend wieder eine Schicht Koks geschichtet. Die durchfließende Gasmischung besteht aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff und Wasserstoff. Die Volumenanteile von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sind temperaturabhängig. Um den Druck der Möllersäule zu simulieren wird ein konstanter Druck von 1 kg/cm² auf die Probe aufgegeben. Etliche Kennzahlen werden aus dem REAS Test gewonnen, um die Hochtemperatureigenschaften der Möllermischung zu beschreiben. Mit der Differenz des Anteils an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Input und Output kann der reduzierte Sauerstoff berechnet werden, und daraus der Reduktionsgrad. Mit der Druckdifferenz durch die Probe kann die Erweichungs- und Abschmelztemperatur ermittelt werden. Weiters kann die Abtropftemperatur und die relative Abtropfmasse evaluiert werden. Auch die Bestimmung des Bereichs der kohäsiven Zone, die Viskosität über den Temperaturverlauf, die Verdichtung der Probe und der Kohlenstoffverlust sind Ergebnisse des REAS-Versuchs. [35]

3.8 Gegenüberstellung der Versuche

In der **Tabelle 2** werden die geeigneten Versuche gegenübergestellt.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der Versuchsnormen [27],[28],[32]–[35]

Versuch	Beschreibung	Probe- masse [g]	Temperatur [°C]	Gasmenge [l/min]	Gaszusammen- setzung	Last [kPa]	Ziel
ISO 4695	Bestimmung der Reduzierbarkeit	500	950	50	40% CO 60% N ₂		Reduzierbarkeitsindex
ISO 4696-1	Niedertemperat urzerfall	500	500	20	20% CO; 20% CO ₂ ; 2% H ₂ ; 58% N ₂		Reduction Degradation Index nach Trommeln
ISO 7992	Reduktion unter Last	1200	1050	83	40% CO, 2% H ₂ , 58% N ₂	50kPa	Reduktionsgrad, Höhen- & Druckdifferenz
ISO 11256	Clusterbildung	2000	850	40	45% H ₂ , 30% CO, 15% CO ₂ , 10% N ₂	147kPa	Clusterindex nach Trommeln
REAS	Reduktion, Erweichen und Abschmelzen	740	Bis Metall- schmelzpunkt	30	CO, CO ₂ , N ₂ , H ₂ , über Prozess veränderlich	98kPa	Erweichungs- und Abschmelzpunkt
ISO 4700	Druckfestigkeits test	einzelnes Pellet	Raumtemp.			Bis Bruch	Mechanische Festigkeit

4 Experimenteller Teil

4.1 Chemische Zusammensetzungen und Vorbereitung der Einsatzmaterialien

In der **Tabelle 3** sind die chemischen Zusammensetzungen und Größe der Einsatzmaterialien ersichtlich. Der Sinter, die Poltava-Hochofenpellets und das Assmang-Stückerz wurde zusammen mit den chemischen Analysen von voestalpine Donawitz zur

Verfügung gestellt. Die MIDREX-Pellets inklusive der chemischen Analyse wurde von einer anderen Versuchsreihe am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie entnommen. Aus diesen MIDREX-Pellets wurden das H₂- und C-DRI hergestellt. Alle Einsatzmaterialien wurden auf die in der **Tabelle 3** angegebenen Größen ausgesiebt und in einem Trockenschrank bei 105 °C für 24 Stunden getrocknet. **Abbildung 7** bis **Abbildung 10** zeigen die Einsatzmaterialien.

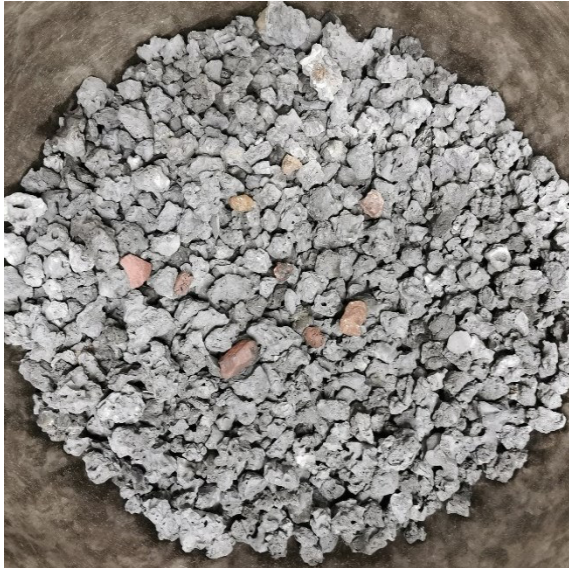


Abbildung 7: Sinter



Abbildung 8: Stückerz



Abbildung 9: Poltava-Pellets



Abbildung 10: MIDREX-Pellets

Tabelle 3: chemische Zusammensetzungen der Einsatzmaterialien [m%]

	Sinter (Donawitz)	Poltava-Pellets	Assmang-Stückerz	MIDREX-Pellets
Fe _{ges}	55,34	62,85	64,65	67,22
Fe ₂ O ₃	67,82	87,27	91,94	95,88
FeO	9,52	0,61	0,44	0,23
SiO ₂	7,61	5,43	4,17	1,74
CaO	6,98	0,78	0,30	0,94
Größe	5-12,5 mm	10-12,5 mm	10-16 mm	10-12,5 mm

4.2 Verwendete Geräte

Neben einer Laborwaage, Trockenschrank, Siebe, verschiedenem Werkzeug und Drahtbürsten zum Reinigen wurden folgende Laboreinrichtungen für die Versuche verwendet.

4.2.1 Vertikal Reduktionsaggregat

Das Aggregat, mit dem die meisten Versuche und auch die Vorreduktionen durchgeführt wurden, ist das vertikale Reduktionsaggregat welches 2011 von der Siemens VAI Metals Technologies entworfen und gebaut wurde, um verschiedene Normtests wie in **Tabelle 2** aufgelistet, durchführen zu können. Wie in **Abbildung 11** ersichtlich, besteht das Aggregat aus einer Prozesssteuereinheit, einer Gasversorgung, einer Gasmischanlage mit Befeuchter und Gasvorheizung, einem elektrisch beheizten Ofen mit drei Zonen, einer Waage und einem Abgassystem.

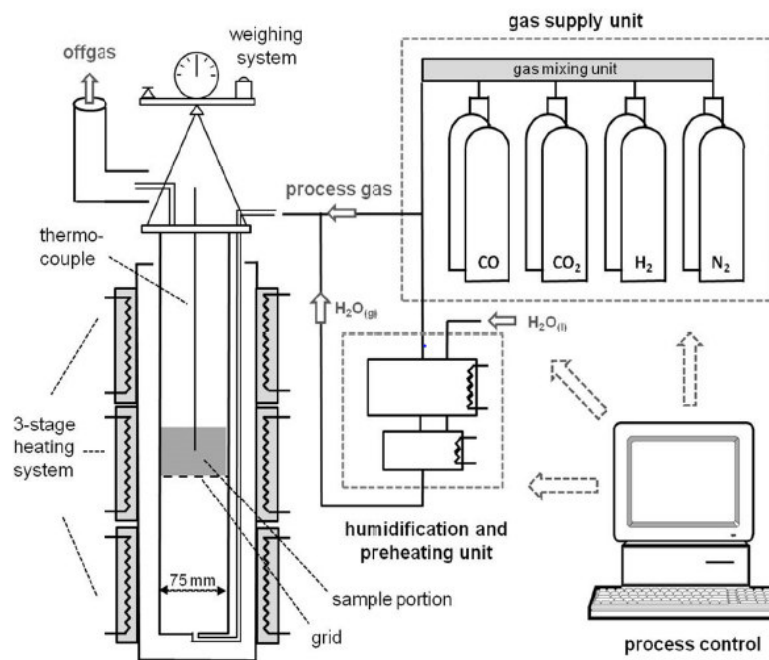


Abbildung 11: Skizze Vertikalreduktionsaggregat [36]

Für verschiedenste Versuche sind spezifische Retorten vorhanden. In dieser Arbeit wurde die Retorte mit einem Innendurchmesser von 75 mm (D75) mit einer Testmaterialmenge von ca. 500 g und eine mit einem Innendurchmesser von 125 mm (D125) mit einer Testmaterialmenge von ca. 1200 g verwendet. Die D75-Retorte hat im Deckel eine Hängevorrichtung und ein Abgassystem. Die D125-Retorte hat neben dem Abgassystem und der Hängevorrichtung auch einen luftgekühlten pneumatischen Druckstempel, mit dem eine Last auf das Testmaterial aufgebracht werden kann. Damit kann zum Beispiel die Last der Möllersäule im Hochofen simuliert werden. Weiters kann mit dieser Retorte auch der Druckverlust durch das Testmaterial aufgenommen werden.

Bevor das Testverfahren gestartet werden kann, werden alle Komponenten mit einer Drahtbürste gereinigt. Anschließend wird ein Lochboden in die Retorte gegeben und bei der D125-Retorte wird von unten ein Thermoelement eingebaut. Auf diesen Lochboden kommen Keramikpellets, um das Gas vorzuwärmen und um einen gleichmäßigen Gasfluss zu gewährleisten. Nach den Keramikpellets wird das Testmaterial in die Retorte gegeben. Bei der D125-Retorte werden anschließend auch noch Keramikpellets auf das Testmaterial gegeben, um den Druckstempel zu schonen. Der Deckel kommt mit einem Dichtungsring auf die Retorte und wird angeschraubt. Anschließend wird die Retorte auf die Waage gehängt, die Thermoelemente und Gaszufuhr angeschlossen. Die Retorte wird in den Ofen geschoben, wobei darauf geachtet wird, dass sie vertikal hängt und den Ofen nicht berührt, damit der Gewichtsverlust bei der Reduktion nicht verfälscht wird. Die Prozessparameter wie

Temperatur, Gasmenge, Gasmischung, Heizrate und Versuchsablauf werden in der Prozesssteuereinheit laut Norm eingegeben. Sobald der Versuch gestartet wird, zeichnet das Programm alle Prozessdaten auf. Beim Aufheizen und Abkühlen wird mit Stickstoff, während der Reduktion mit einem reduzierenden Gasgemisch laut Norm gespült. Nach dem Abkühlen wird alles in umgekehrter Reihenfolge zurückgebaut und das Testmaterial entnommen, gewogen und protokolliert. In **Abbildung 12** ist das vertikale Reduktionsaggregat ersichtlich. Links im Bild ist der Ofen mit Retorte, in der Mitte das Gasgemischsystem und rechts die Prozesssteuereinheit. In **Tabelle 4** sind die technischen Daten des Systems aufgelistet. In **Abbildung 13** kann D75-Retorte und in **Abbildung 14** die D125-Retorte erkannt werden. Bei der großen Retorte ist oben die Pneumatikeinheit für den Druckstempel und die dazugehörige Luftkühlung ersichtlich.



Abbildung 12: Vertikaler Reduktionsofen

Tabelle 4: Technische Daten des vertikalen Reduktionsaggregats [36]

Heizelemente	3 Stück
Leistung	3 x 2,4 kW
Temperaturbereich	bis 1100°C
Heizrate	30 K/min
Gasmenge N₂	2-100 NI/min
Gasmenge H₂	1-25 NI/min
Gasmenge CO	0,7-35 NI/min
Gasmenge CO₂	0,5-25 NI/min
Gasmenge H₂O	0,6-250 g/h
Gasmenge CH₄	1-40 NI/min
Aufzeichnungsintervall	1-5 sec
Waage	Bis 64 kg



Abbildung 13: Retorte D75



Abbildung 14: Retorte D125

4.2.2 Drehtrommel

Um die mechanische Festigkeit der Testmenge nach der Reduktion zu bewerten, wird eine sich drehende Trommel verwendet. Die Trommel besteht aus einem Stahl-Hohlzylinder mit 130 mm Durchmesser und 200 mm Länge. Im Hohlzylinder befinden sich vier Prallplatten. Der Hohlzylinder kann verschlossen werden, und ist an einem Elektromotor angeschlossen. In **Abbildung 15** kann das Foto und eine Skizze von der Drehtrommel gesehen werden. Die Drehtrommel dreht sich mit 30 Umdrehungen pro Minute. Je nach Norm werden die gewünschte Anzahl der Umdrehungen eingestellt.

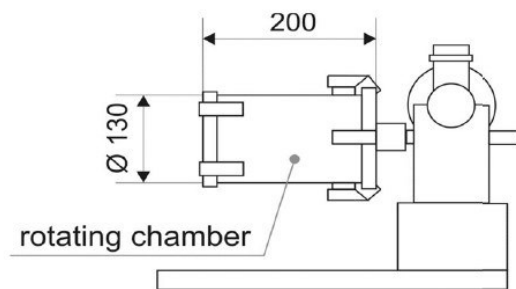
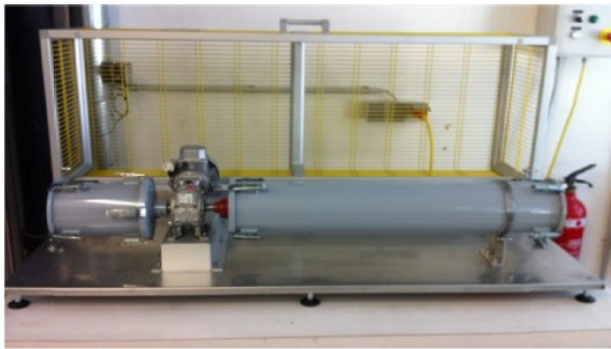


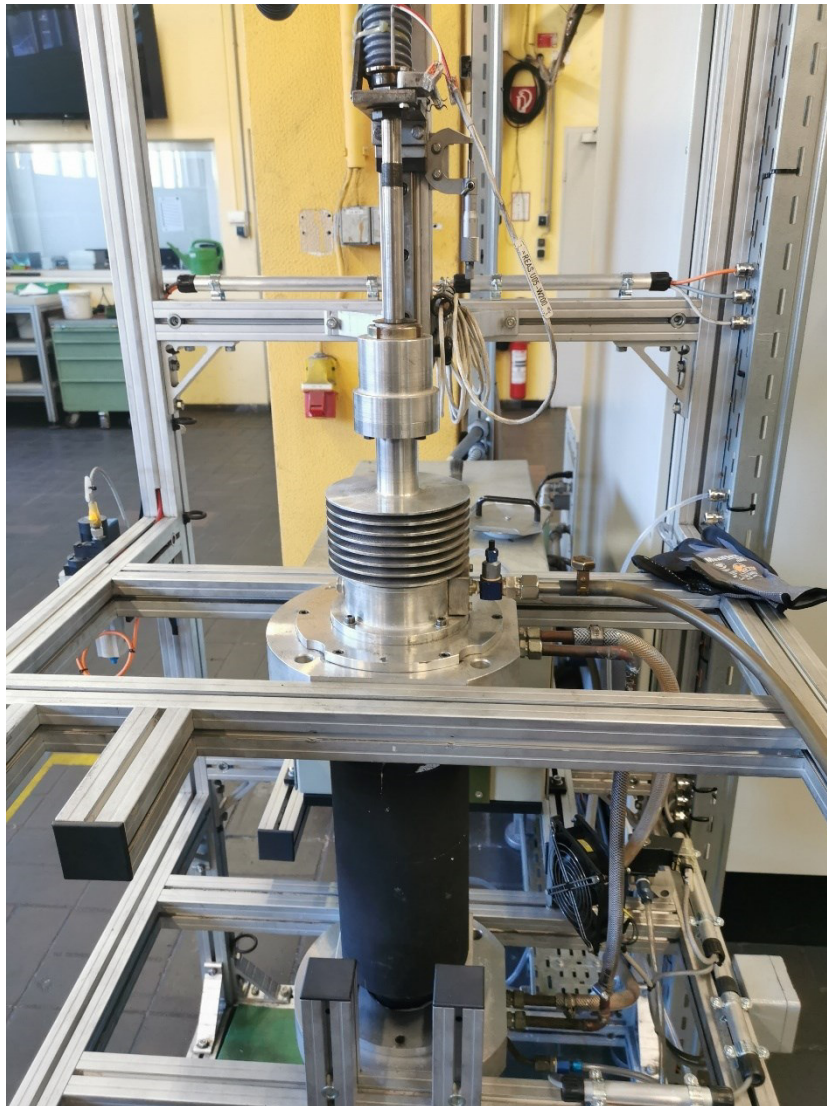
Abbildung 15: Foto und Skizze der Drehtrommel [36]

4.2.3 REAS

Da der REAS-Versuch wie im Kapitel 3.6 beschrieben mindestens 8 Stunden dauert, wurde das Aggregat bei voestalpine Stahl Linz etwas adaptiert. Das Aggregat dient nur dem Aufschmelzen des Testmaterials. Die Reduktion wird davor separat in einem vertikalen Reduktionsaggregat durchgeführt. Das REAS-Aggregat in Linz ist in **Abbildung 16** ersichtlich. Die Testmenge für den REAS-Versuch soll maximal 350 g betragen. Das Testmaterial wird in einen Graphittiegel gegeben, in dem zuvor eine Lage Koks mit 20 g gegeben wurde. Über dem Testmaterial kommt wieder eine Lage Koks mit 20 g. Anschließend wird der Tiegel in den Ofen eingebaut. Seitlich gibt es die Gaszuführung und die Abgasableitung. Der Ofen wird oben mit einem Deckel fest verschlossen. Im Deckel befindet sich ein pneumatischer Stempel, mit dem der Druck auf das Testmaterial aufgebracht wird, und damit die Möllersäule simuliert. Der Ofen wird induktiv beheizt und ist nach unten hin offen, damit schmelzflüssiges Material abrinnen kann. Die geschmolzene Schlacke und das Metall tropfen in einem Tiegel, der auf einer Waage steht. Da das Testmaterial schon vorreduziert wurde, wird während des ganzen Versuchsablauf mit 5 Nl/min N_2 gespült. Und mit dem Druckstempel eine Kraft von 200 N aufgebracht. Als Ergebnis dienen die Daten, die während des Versuches aufgezeichnet wurden, wie der Differenzdruck durch das Testmaterial, Gewicht der Waage, Weg vom Druckstempel und Proben temperatur. Jedoch die wichtigsten, beziehungsweise Aussagekräftigsten Ergebnisse sind die vier Haupttemperaturen wie in **Tabelle 5** beschrieben.

Tabelle 5: Beschreibung Haupttemperaturen beim REAS-Test

T_E	Erweichungstemperatur	Stempelweg 50% (von max. 100mm)
T_P	Temperatur bei Druckverlust	Abfall des Differenzdrucks durch Beginn Aufschmelzen erster Schlackenphasen
T_S	Schlackenschmelzpunkt	Erste Tropfen auf Waage (4-8g)
T_M	Metallschmelzpunkt	Starker Gewichtsanstieg mit Temperaturhaltepunkt, ab ca. 50-60g

**Abbildung 16:** REAS-Aggregat

4.2.4 Chemische Analyse

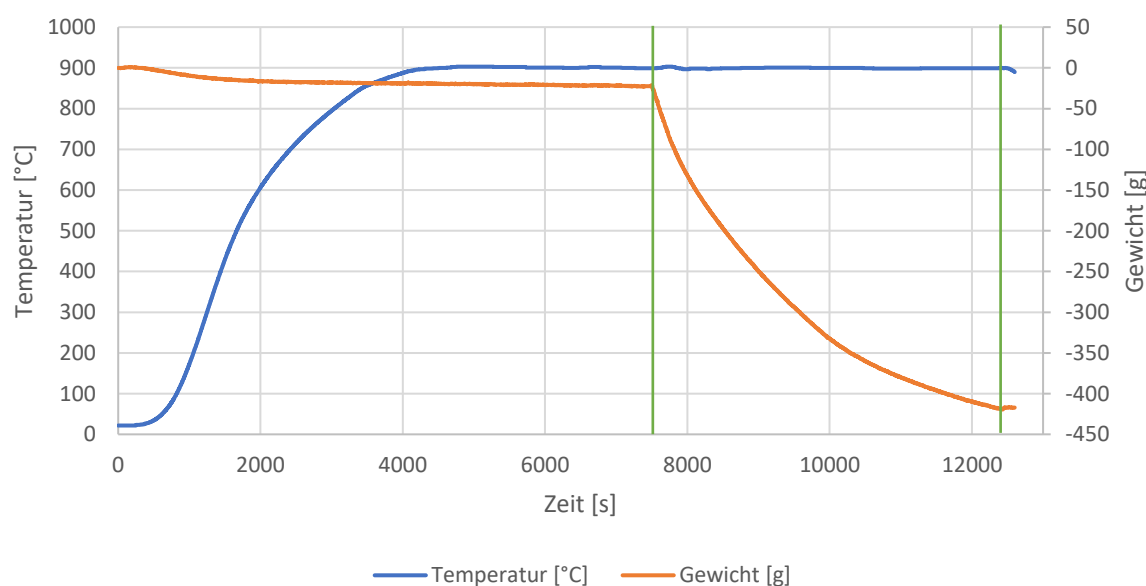
Die chemischen Analysen der Rohstoffe wurden im Labor von voestalpine Stahl Donawitz durchgeführt. Die Hauptkomponenten des Sinters, Stückerzes und Pellets wurden mittels Röntgenfluoreszenz (XRF), und die Eisenoxidgehalte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) analysiert. Die Analyse des Kohlenstoffgehalts der aufgekohlten DRI wurden im Labor von voestalpine Stahl Linz mittels LECO-Verbrennungsanalysator durchgeführt.

4.3 Herstellung der DRI-Pellets

Für die Herstellung von DRI-Pellets wurde im Technikum des Lehrstuhles für Eisen- und Stahlmetallurgie der Montanuniversität Leoben das vertikale Reduktionsaggregat, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, verwendet. Zuerst wurden die bereitgestellten MIDREX-Pellets mit Gittersieben auf eine Korngröße von 10 – 12,5 mm ausgesiebt. Nach dem Trocknen in einem Trockenschrank bei 105°C für 24 Stunden, wurden 1450,9 g Pellets eingewogen. In die D125-Retorte wurden zuerst Keramikkugeln und darauf die Eisenerzpellets eingefüllt. Die Retorte wurde geschlossen, aufgehängt, die Thermoelemente und die Gaszufuhr angeschlossen und in den Ofen geschoben. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Abgasrohr zentral in der Absaugung steht. Nach dem Schließen des Ofens wurde die Waage tariert und der Prozess gestartet. Der Prozess der DRI-Herstellung im vertikalen Reduktionsaggregat ist in **Tabelle 6** ersichtlich. Die Pellets wurden mit 25 NI/m Wasserstoff bis zu einem Metallisierungsgrad von 92% reduziert. Laut Berechnung müsste die Massenabnahme bei diesem Metallisierungsgrad 396 g betragen. Durch Auftriebseffekte wird jedoch die Ofenwaage etwas beeinflusst, und es wurde laut Ofenwaage etwas mehr reduziert. Bei Erreichen der gewünschten Massenabnahme wurde die Reduktion beendet. Die Ofenheizung wurde ausgeschaltet und die Probe wurde unter Stickstoff abgekühlt. Nach dem Ausbau der Probe aus der Retorte wurde eine Masse von 1057,2 g der Wasserstoff reduzierten Pellets gewogen, was einer Massenabnahme von 393,7 g entspricht und einem Metallisierungsgrad von 91,18%. Der Prozessablauf ist in **Abbildung 17** ersichtlich. Die grünen vertikalen Linien zeigen den Start- und Endpunkt der Reduktion. Die wasserstoffreduzierten MIDREX-Pellets sind in **Abbildung 19** ersichtlich.

Tabelle 6: Prozess DRI-Herstellung

Aufheizen	Auf 900°C mit 20 NI/min N ₂
Temperaturausgleich	10min mit 25 NI/min N ₂
Reduktion	Dauer bis $\Delta m = -396\text{g}$ mit 25 NI/min H ₂
Abkühlen	Mit 20 NI/min N ₂

**Abbildung 17:** Herstellung H₂-DRI

Da auch Vergleichsversuche gemacht werden mit DRI-Pellets, die mit Erdgas anstatt von Wasserstoff hergestellt wurden, musste ein Teil der wasserstoffreduzierten DRI-Pellets etwas aufgekühlt werden. Dabei wurden 301 g der H₂ reduzierten Pellets in die D75-Retorte gegeben und der Aufkohlungsprozess gestartet. Die Probe wurde mit Stickstoffdurchfluss auf 800 °C aufgeheizt. Die Aufkohlung fand mit einem Methandurchfluss von 5 NI/min statt. Bei der gewünschten Temperatur wurde Methan eingeleitet und die Probe wurde auf ca. 2% Kohlenstoff aufgekühlt. Der ganze Prozess ist in **Tabelle 7** dargestellt. Laut Berechnung müsste das eine Massenzunahme von 6 g sein. Nach dem Abkühlen unter Stickstoff wurde die Retorte geöffnet und die Probe ausgebaut. Die C-DRI-Pellets haben eine Masse von 307,5 g. Die chemischen Zusammensetzungen der H₂-DRI als auch des C-DRI ist in **Tabelle 8** ersichtlich, jedoch ergab die Aufkohlung nur einen Kohlenstoffgehalt von 1,1% statt der erwünschten 2%. In **Abbildung 18** ist der Aufkohlungsprozess für die Herstellung des C-DRI

ersichtlich, wobei die grünen vertikalen Linien den Start- und Endpunkt der Aufkohlung anzeigen. Die aufgekohlten Pellets sind in der **Abbildung 20** ersichtlich.

Tabelle 7: Aufkohlung C-DRI

Aufheizen	Auf 800 °C mit 20 NI/min N ₂
Temperaturausgleich	10min mit 5 NI/min N ₂
Aufkohlen	Dauer bis $\Delta m = +6g$ mit 5 NI/min CH ₄
Abkühlen	Mit 20 NI/min N ₂

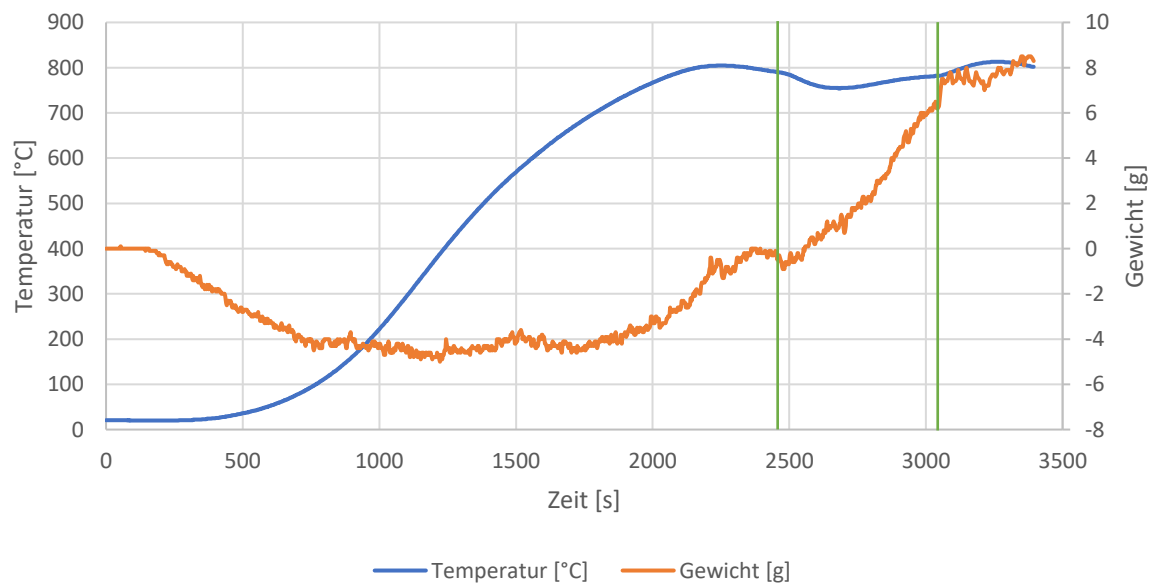


Abbildung 18: Aufkohlungsprozess des C-DRI

Tabelle 8: chemische Zusammensetzung DRI [m%]; ermittelt über Massenbilanzen, *C bestimmt über LECO

	H ₂ -DRI	C-DRI
Fe_{tot}	93,37	91,54
Fe_{met}	86,37	84,68
FeO	9,00	8,83
C*		1,1
SiO₂	2,42	2,37
CaO	1,31	1,28



Abbildung 19: H₂-DRI



Abbildung 20: C-DRI

4.4 Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1

Beim Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1 wurden die MIDREX-Pellets und das DRI auf eine Korngröße von 10-12,5 mm ausgesiebt. Die MIDREX-Pellets wurden auf 500,8 g und das DRI auf 364,4 g eingewogen, nachdem 500 g MIDREX-Pellets nach ISO4695 reduziert

wurden. Die Proben wurden jeweils in die D75-Retorte eingebaut und in den Ofen geschoben. Anschließend wurde der Prozess gestartet, welcher in **Tabelle 9** ersichtlich ist. Laut Norm ist die H₂-Menge 0,4 NI/min. Jedoch ist die Mindestdurchflussmenge beim vertikalen Reduktionsaggregat 1 l/min, was entgegen der Norm eingestellt wurde. Nach dem Abkühlen wurden die MIDREX-Pellets mit erhöhtem Kraftaufwand aus der Retorte entfernt und gewogen. Die DRI-Pellets gingen leichter aus der Retorte. Anschließend wurden die Proben in die Tumblingtrommel gegeben und nach Norm für 300 Umdrehungen bei einer Geschwindigkeit von 30 U/min gedreht. Nach dem Tumbeln wurden die Proben mit Sieben der Größe 6,3 mm, 3,15 mm und 0,5 mm ausgesiebt. Davon wurde jeweils die Grobfraktion abgewogen und der RDI ausgewertet.

Tabelle 9: Prozess Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1

Aufheizen	auf 500 °C mit 5 NI/min N ₂
Temperaturausgleich	15min mit 20 NI/min N ₂
Reduktion	60min mit 4 NI/min CO, 11,6 NI/min N ₂ , 1 NI/min H ₂ , 4 NI/min CO ₂
Abkühlen	mit 5 NI/min N ₂
Tumbeln	300 Umdrehungen bei 30 U/min

4.5 Berechnung Möllermischung für ISO 7992 und REAS

Für die Reduction Under Load ISO 7992 und REAS Versuche wurde eine Möllermischung, wie sie im Hochofen eingesetzt werden könnte, benötigt. Um gleichbleibende Bedingungen zu erhalten, wurde eine Endschlackenbasizität B₂, deren Gleichung in 4-1 ersichtlich ist, von 0,7 festgelegt. Um ein Grundgerüst für die Berechnung zu erstellen ist eine Input-Output Rechnung des Hochofens erstellt worden. Eine prinzipmäßige Skizze mit den Ein- und Ausgangsmaterialien im Hochofen ist in **Abbildung 21** ersichtlich. Die Berechnung wurde mit den Einsatzmaterialien Sinter, Hochofenpellets, Stückerz, DRI, Koks und PCI und mit dem Output Gichtgas, Schlacke und Roheisen berechnet. Dabei wurden die Elementen Fe, C, O, Si und Ca berücksichtigt. Die Endschlackenbasizität wurde mit Koks und PCI berechnet mit der entsprechenden Menge, wie sie im Hochofen eingesetzt werden würde. Beim Reduction

Under Load Versuch wird jedoch die Möllermischung ohne PCI und Koks eingesetzt. Beim REAS Versuch werden, wie im Kapitel 3.6 beschrieben, in der Retorte Keramikpellets, Koks, dann Möllermischung und dann wieder Koks geschichtet chargiert. Also wurden bei der Berechnung der Möllermischungen PCI und Koks mitberücksichtigt. Da das DRI schon vorreduziert ist, braucht der Hochofen es nur mehr aufzuschmelzen und nicht noch zusätzlich zu reduzieren. Aus diesem Grund sinkt auch der benötigte Kokseinsatz. Bei der Zugabe von DRI, und die dadurch entstehende Koksreduktion verändert sich auch die Basizität. Dadurch mussten auch die Mengen der anderen Einsatzmaterialien angepasst werden, um wieder auf die vorausgesetzte Basizität B_2 von 0,7 zu kommen. Ein Ausschnitt der Berechnung ist in **Tabelle 10** ersichtlich.

$$B_2 = \frac{m_{(\text{CaO})}}{m_{(\text{SiO}_2)}} \quad (4-1)$$

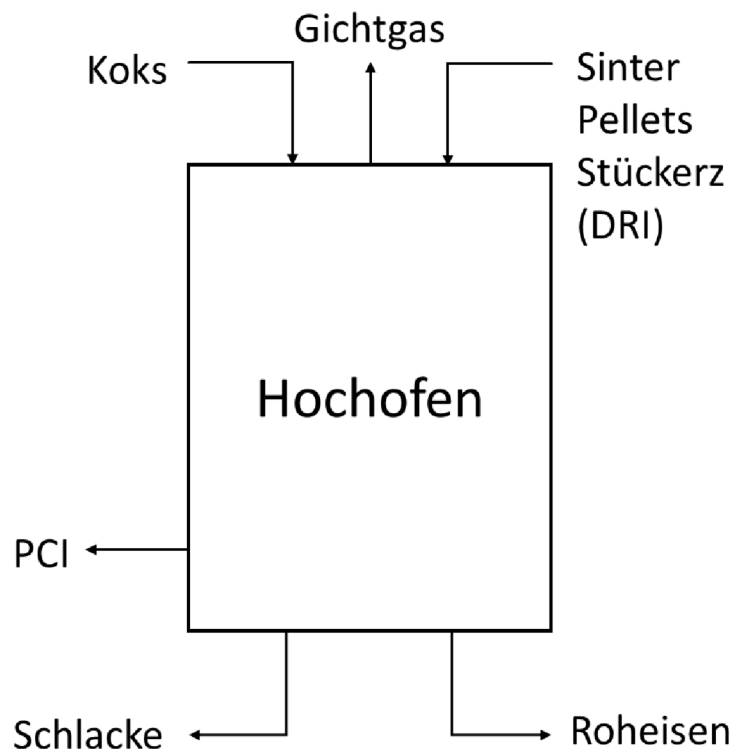


Abbildung 21: Input/Output Hochofen

Tabelle 10: Berechnung Möllermischung

	Input							Output		
	Sinter	Pellets	Stückerz	DRI	Koks	PCI	Koksred.	Roheisen	Schlacke	Gichtgas
m[kg]	995	50	280	200	350	140	-39,43	1000		
Fe[kg]	545,99	30,78	181,17	186,75				944,69		
Si[kg]	35,35	1,27	5,45	2,26	9,10	3,64	-1,03	5,84	50,20	
Ca[kg]	49,62	0,28	0,61	1,87	1,35	0,49	-0,15		54,06	
C[kg]					309,84	111,36	-34,91	45,08		341,22
O[kg]	216,24	10,35	58,24	7,33	10,95	4,36	-1,23		79,00	227,24

Mithilfe dieses Berechnungssheets wurden drei verschiedene Möllermischungen berechnet. Mit 0 kg, 100 kg und 200 kg DRI auf 1000 kg Roheisen. Laut Berechnung beträgt die Koksreduktion durch den Einsatz von 200 kg DRI um die 40 kg, was eine CO₂-Reduktion von circa 130 kg pro Tonne Roheisen entsprechen würde. Die berechneten Inputmengen der Möllermischungen für 1000 kg Roheisen ist in **Tabelle 11** ersichtlich. Für die Reduction under Load Versuche wurde die D125-Retorte verwendet. Dadurch ergab sich ein Probengewicht von 1200 g. Die Mengen der einzelnen Einsatzmaterialien für die Reduction under Load Versuche sind **Tabelle 12** ersichtlich.

Tabelle 11: Menge Einsatzmaterialien für 1000 kg Roheisen

m [kg]	Sinter	Pellets	Stückerz	DRI	Koks	PCI
0kg DRI	1185	88	370	0	350	140
100kg DRI	1100	50	335	100	330,06	140
200kg DRI	995	50	280	200	290,63	140

Tabelle 12: Einsatzmaterialien für Reduction under Load Versuche

m [g]	Sinter	Pellets	Stückerz	DRI
0kg DRI	865,5	64,3	270,2	0,0
100kg DRI	832,8	37,9	253,6	75,7
200kg DRI	783,0	39,3	220,3	157,4

Wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, müssen die Möllermischungen für den REAS-Versuch vorreduziert werden. Die Probenmasse soll für den REAS-Versuch ca. 350 g Möllermischung betragen. Da jedes Einsatzmaterial bei der Vorreduktion für den REAS-Test einen anderen Gewichtsabbau, hat wurde der Gewichtsabbau der einzelnen Komponenten für die

Berechnung benötigt. Der Gewichtsabbau der Pellets und des Stückerzes nach ISO4695 nach 90 Minuten wurde von der voestalpine Stahl Linz zur Verfügung gestellt. Der Gewichtsabbau des Sinters wurde selbst mit dem vertikalen Reduktionsaggregat nach ISO4695 ermittelt. Mit dem Gewichtsabbau der einzelnen Einsatzmaterialien konnte die Einwaage für die Vorreduktion für den REAS-Test berechnet werden. Die Berechnung der Einwaage für die Vorreduktion des REAS-Tests ist in **Tabelle 13** ersichtlich.

Tabelle 13: Berechnung Einwaage Vorreduktion für REAS-Versuche

Einwaage für RED [g]		424 g		418 g		412 g	
		0kg DRI		100kg DRI		200kg DRI	
	Gewichtsabbau %	RED	REAS	RED	REAS	RED	REAS
Sinter	-16,12	305,8	256,5	290,1	243,3	268,8	225,5
Pellets	-16,76	22,7	18,9	13,2	11,0	13,5	11,2
Stückerz	-21,01	95,5	75,4	88,3	69,8	75,6	59,8
DRI	0,00	0,0	0,0	26,4	26,4	54,0	54,0
theor. Einwaage REAS [g]		350,84		350,47		350,51	

4.6 Reduction under Load nach ISO 7992

Für den Reduction under Load Test nach ISO 7992 wurden nach dem Berechnungssheet Möllermischungen mit ungefähr 1200 g Gesamtmasse eingewogen. Die Soll- und Ist-Werte der Möllermischungen sind in **Tabelle 14** ersichtlich. Dabei wurden Mischungen mit 0 kg, 100 kg und 200 kg H₂-DRI und eine Mischung mit 100 kg C-DRI pro Tonne Roheisen hergestellt.

Tabelle 14: Soll- und Isteinwaage für Reduction under Load Versuche

	Sinter		Pellets		Stückerz		DRI		mges	
	soll [g]	ist [g]	soll [g]	ist [g]	soll [g]	ist [g]	soll [g]	ist [g]	soll [g]	ist [g]
0kg DRI	865,5	865,5	64,3	64,1	270,2	270,2	0,0	0	1200,0	1199,8
100kg H ₂ -DRI	832,8	832,7	37,9	37,7	253,6	253,9	75,7	76	1200,0	1200,3
200kg H ₂ -DRI	783,0	783	39,3	39,3	220,3	220,3	157,4	157,5	1200,0	1200,1
100kg C-DRI	832,8	832,8	37,9	37,8	253,6	253,8	75,7	75,7	1200,0	1200,1

Die Möllermischungen wurden in die D125-Retorte chargiert und der Prozess gestartet. Die Prozessabfolge ist in **Tabelle 15** ersichtlich. Bei diesen Versuchen wurde mit dem pneumatischen Druckstempel, mit 50 kPa, während der ganzen Prozessdauer auf die Möllermischung gedrückt, um das Gewicht der Möllersäule im Hochofen zu simulieren.

Tabelle 15: Prozessabfolge Reduction under Load ISO 7992

Druck	50 kPa während des ganzen Prozesses
Aufheizen	auf 1050 °C mit 50 NI/min N ₂
Temperatenausgleich	20min mit 83 NI/min N ₂
Aufkohlen	90min mit 48,2 NI/min N ₂ , 33,2 NI/min CO, 1,7 NI/min H ₂
Abkühlen	mit 5 NI/min N ₂

Als erstes wurde der Versuch mit der Möllermischung mit 0 kg DRI pro Tonne Roheisen durchgeführt. Dabei wurde die Möllermischung, wie in der Norm vorgesehen, auf einen berechneten Reduktionsgrad von 80% reduziert. Nach 90 Minuten war der berechnete Gewichtsabbau durch die Reduktion erreicht. Für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden die restlichen Möllermischungen auch 90 Minuten reduziert, was jeweils einen anderen Reduktionsgrad ergibt. Nach dem Ausbau der Mischungen wurden die Möllermischungen abgewogen. Anschließend wurde der Sinter aussortiert und extra gewogen. DRI und Pellets konnten nach der Reduktion nicht mehr unterschieden werden. Da beim Stückerz teilweise auch runde Stücke dabei sind, konnte es auch nicht mit einer 100%igen Sicherheit aussortiert werden. Stückerz, Hochofenpellets und DRI wurden auch extra gewogen.

4.7 REAS Versuche bei der voestalpine Stahl GmbH in Linz

4.7.1 Vorreduktion für REAS Versuche

Wie im Kapitel 4.2.3 beschrieben, müssen die Möllermischungen für die REAS-Versuche Vorreduziert werden. In **Tabelle 16** sind die Soll- und Ist-Werte der Einwaage für die Vorreduktion, als auch die Masse der Möllermischungen nach der Vorreduktion ersichtlich. Die Vorreduktion erfolgte nach ISO4695, jedoch wurden die Möllermischungen nicht auf einen Reduktionsgrad von 80% laut Norm reduziert, sondern alle Mischungen für die gleiche Zeit von 90 Minuten. Der Ablauf der Vorreduktion ist in **Tabelle 17** ersichtlich.

Tabelle 16: Soll-, Isteinwaage und Auswaage der Vorreduktion für REAS-Versuche

	Sinter		Pellets		Stückerz		DRI		mges		m nach Vorreduktion
	soll [g]	ist [g]	soll [g]	ist [g]	soll [g]	ist [g]	soll [g]	ist [g]	soll [g]	ist [g]	
0kg DRI	305,8	305,8	22,7	22,6	95,5	95,6	0,0	0,0	424,0	424,0	353,5g
100kg H2-DRI	290,1	290,1	13,2	13,1	88,3	88,4	26,4	26,3	418,0	417,9	348,8g
200kg H2-DRI	268,8	268,8	13,5	13,4	75,6	75,8	54,0	54,1	412,0	412,1	351,1g
100kg C-DRI	290,1	290,2	13,2	13,1	88,3	88,3	26,4	26,5	418,0	418,1	349,2g

Tabelle 17: Prozessablauf Vorreduktion für REAS

Aufheizen	Auf 950 °C mit 25 NI/min N ₂
Temperaturausgleich	10 min mit 50 NI/min N ₂
Reduzieren	90 min mit 30 NI/min N ₂ und 20 NI/min CO
Abkühlen	mit 20 NI/min N ₂

4.7.2 REAS Versuche

Nach der Vorreduktion in der D75-Retorte wurden die Proben herausgenommen, gewogen und luftdicht verpackt. Die Proben wurden anschließend bei der voestalpine Stahl Linz ausgepackt und der REAS-Versuch durchgeführt. Die Prozessparameter sind in **Tabelle 18** ersichtlich.

Tabelle 18: Prozessablauf REAS-Versuch

Druck	pneumatischer Druckstempel mit 200N während ganzer Prozessdauer
Aufheizen	auf 950 °C mit 5 NI/min N ₂
Temperaturausgleich	einige Minuten mit 5 NI/min N ₂
Weiter Aufheizen	aufheizen bis flüssiges Metall auf Waage tropft mit 5 NI/min N ₂
Abkühlen	

5 Auswertung

5.1 Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1

Die Massen der Versuche und die Auswertung der RDI nach Gleichungen 3-3, 3-4 und 3-5 sind in **Tabelle 19** ersichtlich. In **Abbildung 22** und **Abbildung 23** sind die Prozessverläufe der Niedertemperaturzerfallversuche ersichtlich. Die grünen vertikalen Linien geben den Beginn und das Ende der Reduktion an. In den Abbildungen **Abbildung 24** bis **Abbildung 31** sind die ausgesiebten Produkte der Niedertemperaturversuche ersichtlich.

Tabelle 19: Auswertung Niedertemperaturzerfall

	MIDREX-Pellets	H ₂ -DRI
m_{Einwaage} [g]	500,8	369,3
m_{6,3} [g]	454,9	332,4
m_{3,15} [g]	7,6	7,7
m_{0,5} [g]	17,7	8,3
RDI_{+6,3}	94,0%	90,0%
RDI_{-3,15}	4,4%	7,9%
RDI_{-0,5}	3,9%	5,5%

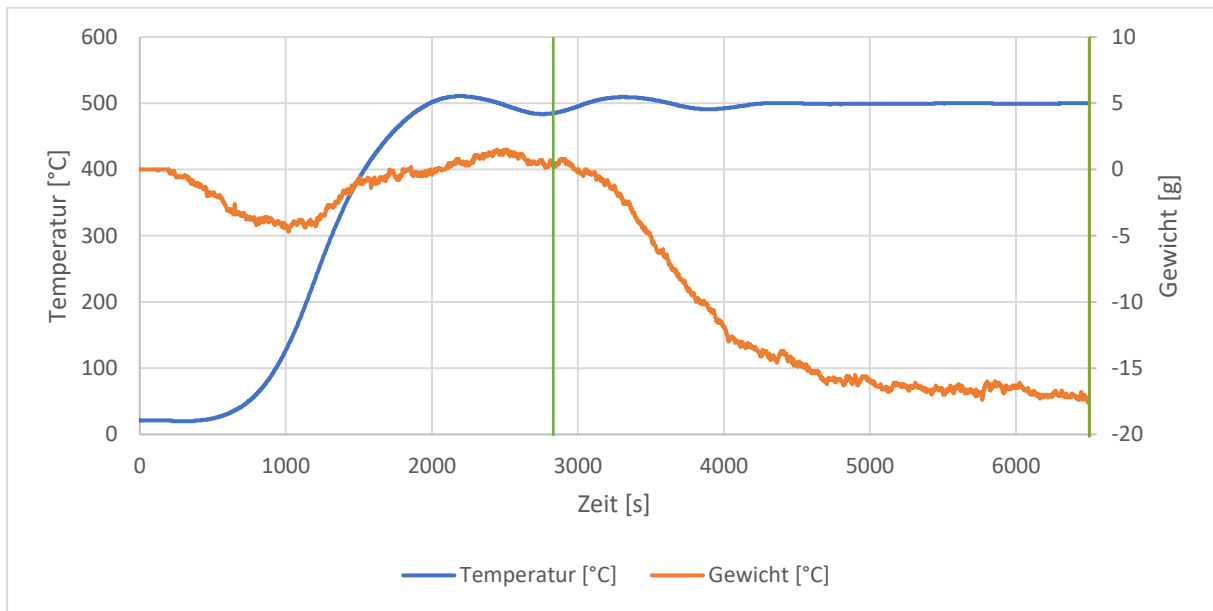


Abbildung 22: Prozessverlauf NT-Zerfall MIDREX-Pellets

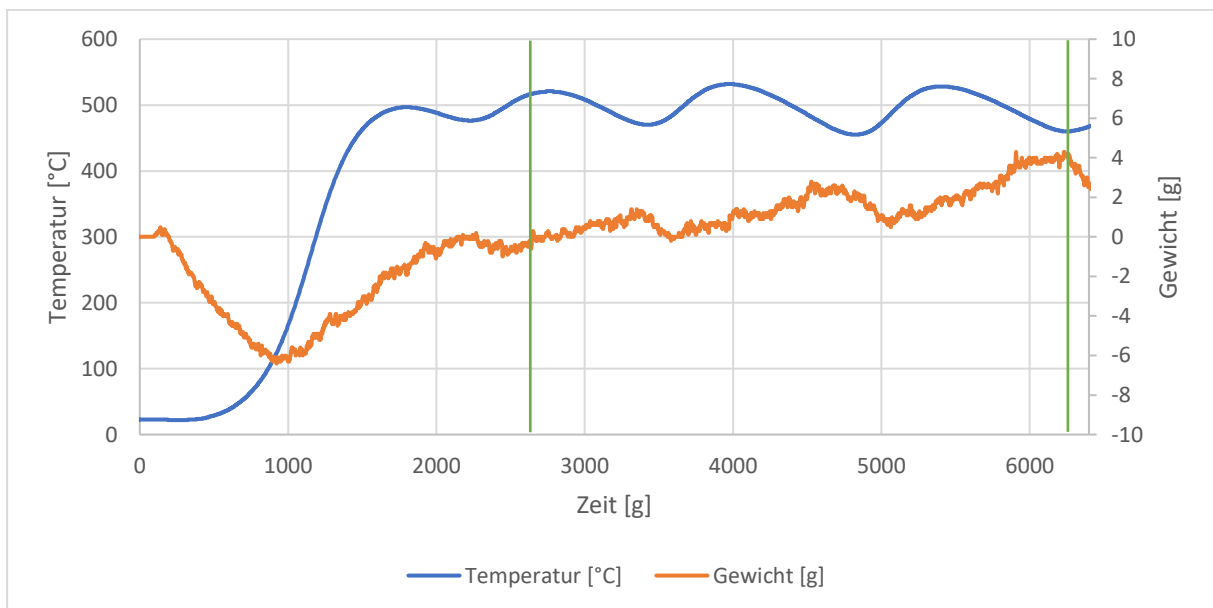


Abbildung 23: Prozessverlauf NT-Zerfall H₂-DRI



Abbildung 24: NT-Zerfall MIDREX-Pellets
größer 6,3 mm



Abbildung 25: NT-Zerfall H₂-DRI größer
6,3 mm



Abbildung 26: NT-Zerfall MIDREX-Pellets
zwischen 6,3 und 3,15 mm



Abbildung 27: NT-Zerfall H₂-DRI zwischen
6,3 und 3,15 mm



Abbildung 28: NT-Zerfall MIDREX-Pellets
zwischen 3,15 und 0,5 mm



Abbildung 29: NT-Zerfall H₂-DRI zwischen
3,15 und 0,5 mm



Abbildung 30: NT-Zerfall MIDREX-Pellets
kleiner als 0,5 mm



Abbildung 31: NT-Zerfall H₂-DRI kleiner als
0,5 mm

5.2 Reduction under Load nach ISO 7992

In der **Tabelle 20** sind die Ein- und Auswaagen der Reduction under Load Tests ersichtlich. Bei der Auswaage wurde der Sinter auch von der restlichen Mischung getrennt und gewogen. Stückerz, Pellets und DRI konnten nach der Reduktion nicht mehr unterschieden werden. Das Stückerz hat zwar größtenteils eine unregelmäßige Form, jedoch sind auch kugelförmige Stückerze, wie in **Abbildung 8** erkennbar, enthalten. Weiters sind die Massenabnahmen in Gramm und Prozent und der Reduktionsgrad in **Tabelle 21** ersichtlich. Die Reduktionsgrad wurde laut Formel (5-1) berechnet. Dabei wird die Massenabnahme während der Reduktion durch die Anfangsmasse des in Eisenoxiden gebundenen Sauerstoffs dividiert.

$$RD = \frac{\Delta m}{m_{O \text{ in Fe}}} \quad (5-1)$$

Tabelle 20: Ein- und Auswaage der Reduction under Load Versuche

	Sinter		Stückerz+Pellets+DRI		Gesamt	
	Einw. [g]	Ausw. [g]	Einw. [g]	Ausw. [g]	Einw. [g]	Ausw. [g]
0kg DRI	865,5	697,4	334,3	260,3	1199,8	957,7
100kg H₂-DRI	832,7	667,6	367,2	307,6	1199,9	975,2
200kg H₂-DRI	782,9	634,2	417,1	357,4	1200,0	991,6
100kg C-DRI	832,8	679,2	367,1	282,6	1199,9	961,8

Tabelle 21: Massenabnahme und Reduktionsgrad der Reduction under Load Versuche

	Massenabnahme						RD
	Sinter		Stückerz+Pellets+DRI		Gesamt		
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]
0kg DRI	168,1	19,4	74,0	22,1	242,1	28,0	84,5
100kg H₂-DRI	165,1	19,8	59,6	16,2	224,7	27,0	83,2
200kg H₂-DRI	148,7	19,0	59,7	14,3	208,4	26,6	82,9
100kg C-DRI	153,6	18,4	84,5	23,0	238,1	28,6	88,1

In der **Tabelle 22** sind die Stempelwege und die Differenzen daraus, der einzelnen Versuche ersichtlich. Der erste Punkt dabei ist der erste Stempelfahrweg, bis der Stempel bei der Probe ansteht. Das Anfangsmaximum ist der Stempelweg, der in den nächsten Minuten gefahren wird, bevor die Wärmeausdehnung den Stempel wieder etwas zurückdrückt, und es zu einem Tiefpunkt kommt. Nach diesem Punkt steigt der Stempelweg bei weiterer Erwärmung wieder an. Anschließend wird der Stempelweg noch beim Beginn und beim Ende der Reduktion dokumentiert. In **Tabelle 23** sind die Differenzdrücke vom Anfang und Ende der Reduktion und die Differenz daraus ersichtlich.

Tabelle 22: Stempelweg und Differenzen der Reduction under Load Versuche

	0kg DRI [mm]	100kg H2- DRI [mm]	200kg H2- DRI [mm]	100kg C-DRI [mm]
1. Beginn	31,1	30,6	28,0	28,1
2. Anfangsmaximum	36,3	34,4	32,8	34,2
3. Tiefpunkt	35,7	34,3	32,1	33,9
4. Beginn Red.	36,5	35,1	33,6	35,0
5. Ende Red.	37,3	36,2	34,8	36,4
Δx_{1-5}	6,2	5,6	6,8	8,3
Δx_{2-5}	1,0	1,8	2,0	2,2
Δx_{3-5}	1,6	1,9	2,7	2,5
Δx_{4-5}	0,8	1,1	1,2	1,4

Tabelle 23: Differenzdrücke der Reduction under Load Versuche

	0kg DRI [mbar]	100kg H2-DRI [mbar]	200kg H2-DRI [mbar]	100kg C-DRI [mbar]
Beginn Red.	1,3	1,3	1,3	1,2
Ende Red.	1,5	1,5	1,4	1,4
Δp	0,2	0,2	0,1	0,2

Die **Abbildung 32** bis **Abbildung 39** zeigen die Möllermischungen in der Retorte vor und nach dem Versuch. In den nachfolgenden **Abbildung 40** bis **Abbildung 43** sind die Prozessdiagramme der Reduction under Load Versuche mit 0 kg, 100 kg und 200 kg H₂-DRI als auch 100 kg C-DRI pro Tonne Roheisen in der Möllermischung ersichtlich. In den Prozessdiagrammen sind die Probertemperatur, der Stempelweg, der Differenzdruck und die Masse ersichtlich. Der erste vertikale Strich gibt das Ende der Aufheizphase an, beziehungsweise den Anfang der Wartezeit. Dabei wird von 50 NI/min N₂ auf 83 NI/min N₂

geschaltet. Beim zweiten grauen vertikalen Strich beginnt die Reduktionsphase, bei dem auf das Gasgemisch, wie in **Tabelle 15** beschrieben, umgeschaltet wird. Wie in den Prozessdiagrammen ersichtlich ist, wich die Temperatur etwas von der Norm ab. Es wurde jedoch jeder Versuch möglichst gleich durchgeführt. Aufgrund des großen Retortenquerschnittes, der Probenmenge und der begrenzten Heizleistung, wurde eine geringere Temperatur von ca. 960 °C in Kauf genommen, und nach 20 Minuten Wartezeit mit der Reduktion begonnen. In der Norm wären 1050 °C vorgegeben. Weiters sind auch in der Norm unter der Möllermischung zwei Lagen Keramikugeln vorgegeben. In diesen Versuchen wurden jedoch unter der Möllermischung ca. vier Lagen verwendet, damit der leere Stempelfahrtweg zu Beginn nicht so hoch ist.



Abbildung 32: RUL 0kg H₂-DRI vor Versuch in D125-Retorte

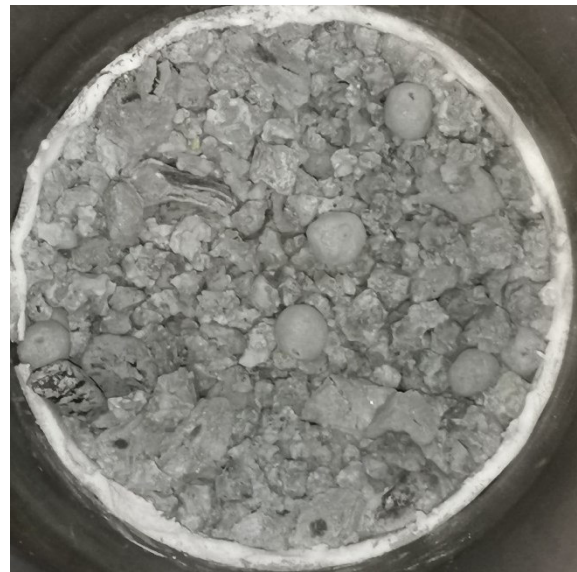


Abbildung 33: RUL 0kg H₂-DRI nach Versuch in D125-Retorte



Abbildung 34: RUL 100kg H₂-DRI vor Versuch in D125-Retorte

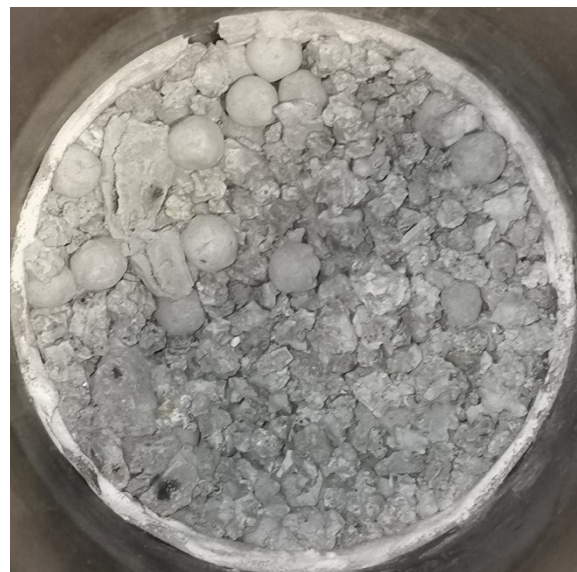


Abbildung 35: RUL 100kg H₂-DRI nach Versuch in D125-Retorte



Abbildung 36: RUL 200kg H₂-DRI vor Versuch in D125-Retorte

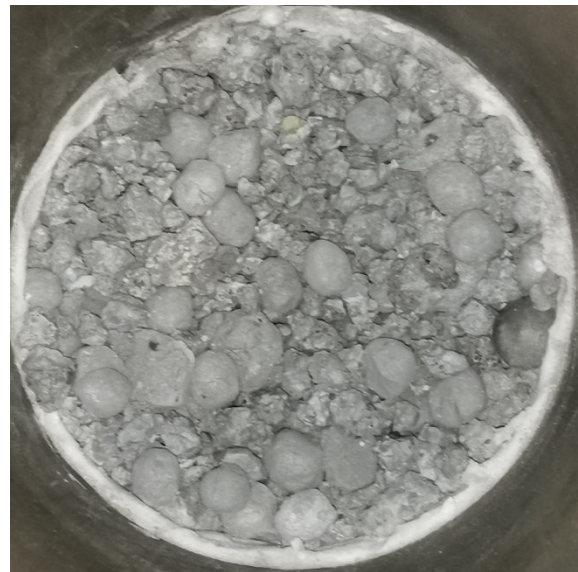


Abbildung 37: RUL 200kg H₂-DRI nach Versuch in D125-Retorte



Abbildung 38: RUL 100kg C-DRI vor Versuch in D125-Retorte

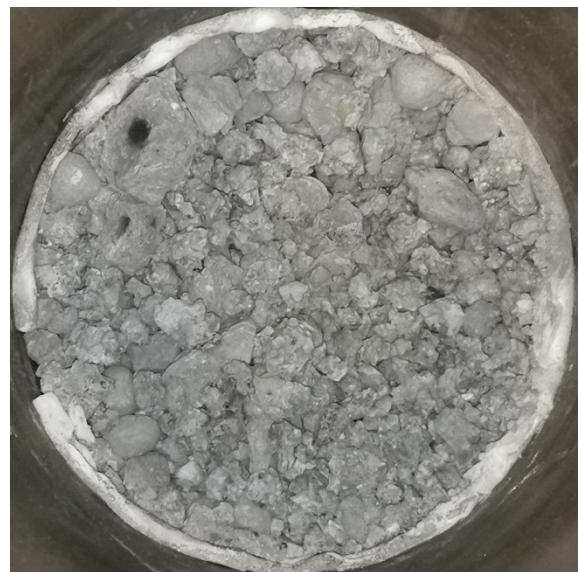


Abbildung 39: RUL 100kg C-DRI vor Versuch in D125-Retorte

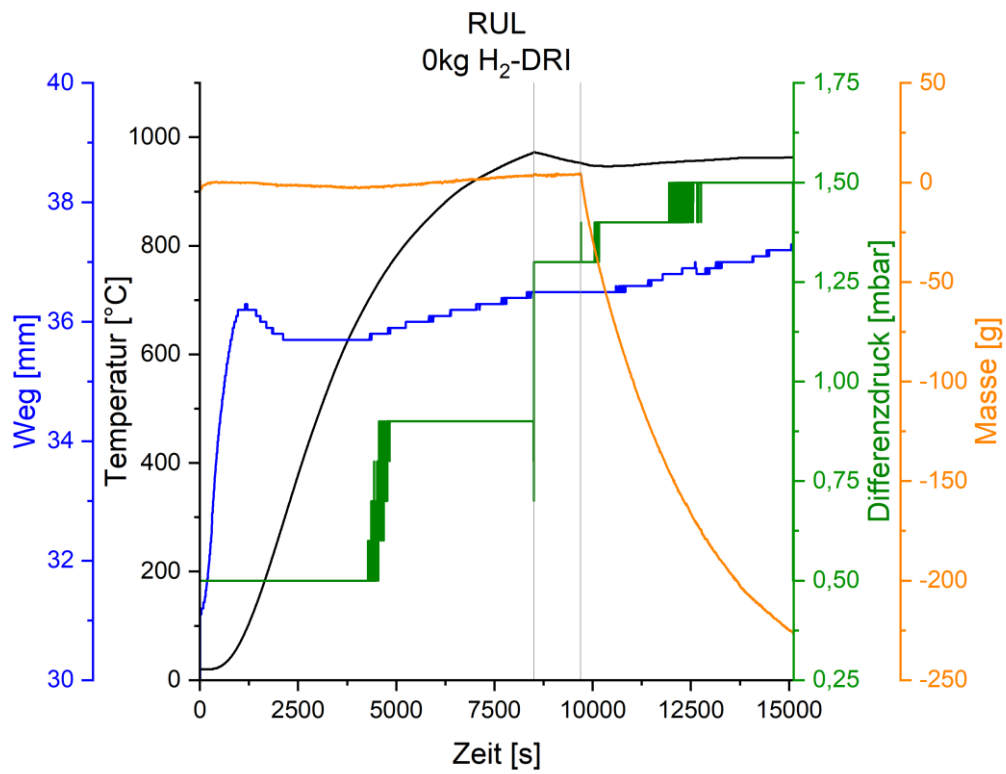


Abbildung 40: Reduction under Load 0kg H₂-DRI

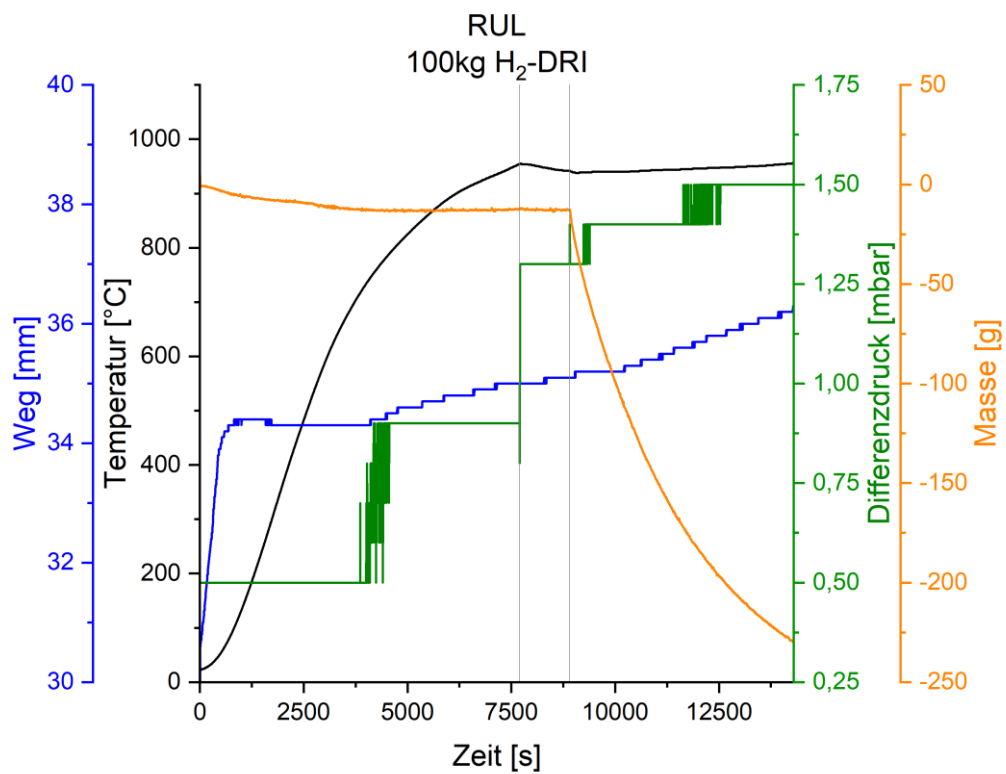


Abbildung 41: Reduction under Load 100kg H₂-DRI

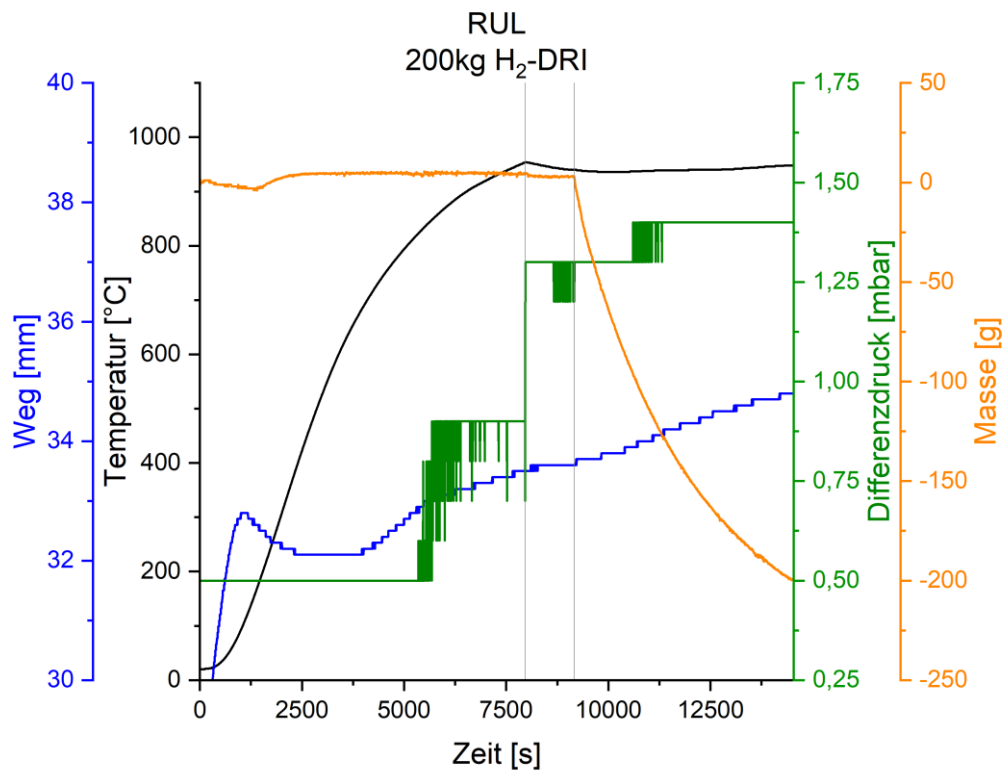


Abbildung 42: Reduction under Load 200kg H₂-DRI

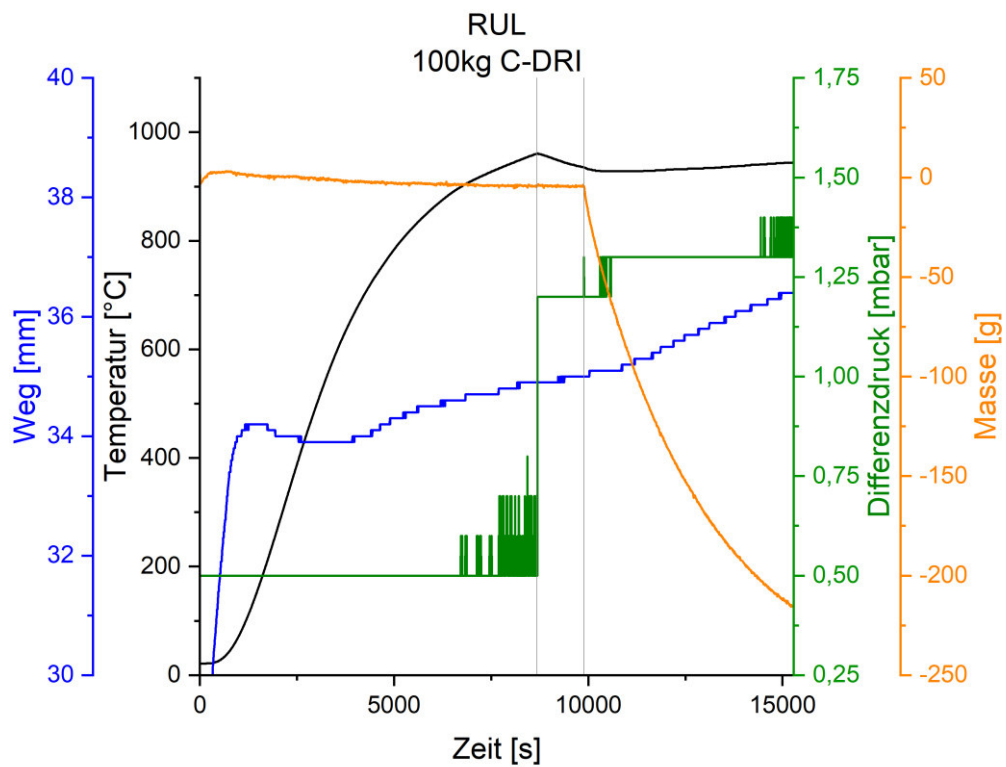


Abbildung 43: Reduction under Load 100kg C-DRI

In der **Abbildung 44** sind die Überlagerungen des Stempelweges von den Reduction under Load Versuche ersichtlich, sowie die Überlagerungen der Druckdifferenzen in **Abbildung 45**. Für die **Abbildung 46** wurden die Massen und die Zeiten für den Beginn der Reduktion auf null gesetzt, um die Massenabnahme über die Zeit der vier Versuche gut vergleichen zu können.

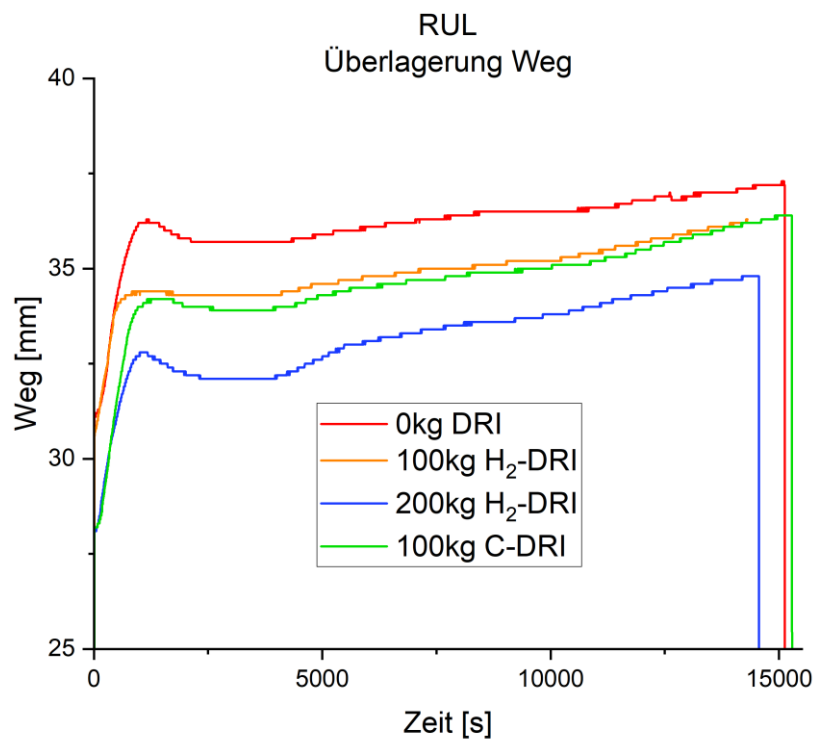


Abbildung 44: Überlagerung des Stempelswegs der Reduction under Load Versuche

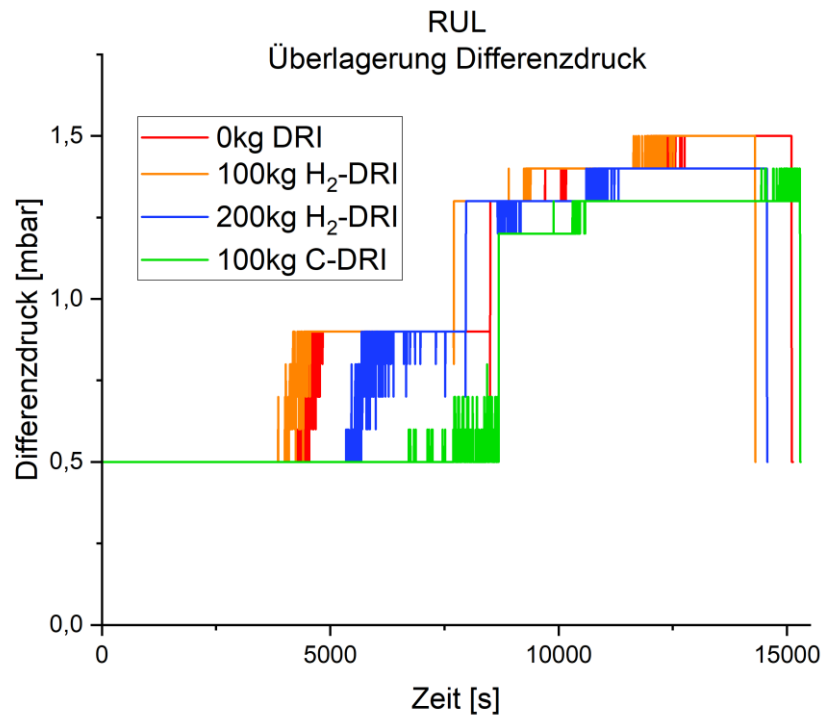


Abbildung 45: Überlagerung des Differenzdrucks der Reduktion unter Load Versuche

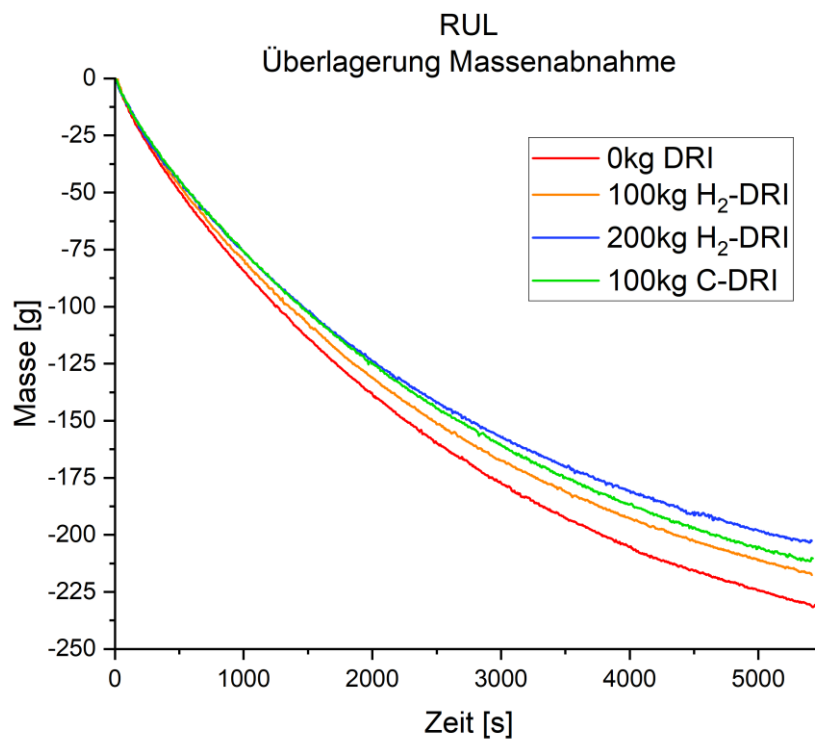


Abbildung 46: Überlagerungen der Massen ab Beginn der Reduktionen bei den Reduktion unter Load Versuchen

5.3 REAS Versuche

5.3.1 Vorreduktion

In **Abbildung 47** sind die Temperatur- und Massenverläufe der Vorreduktionen für die REAS Versuche in der D75-Retorte ersichtlich. Die Möllermischungen vor und nach der Vorreduktion für die REAS Versuche sind in **Abbildung 50** bis **Abbildung 55** abgebildet. Bei der Möllermischung ohne Zugabe von DRI kommen wir auf einen Reduktionsgrad von 70% und einem Metallisierungsgrad von 55% nach 90 Minuten Reduktion.

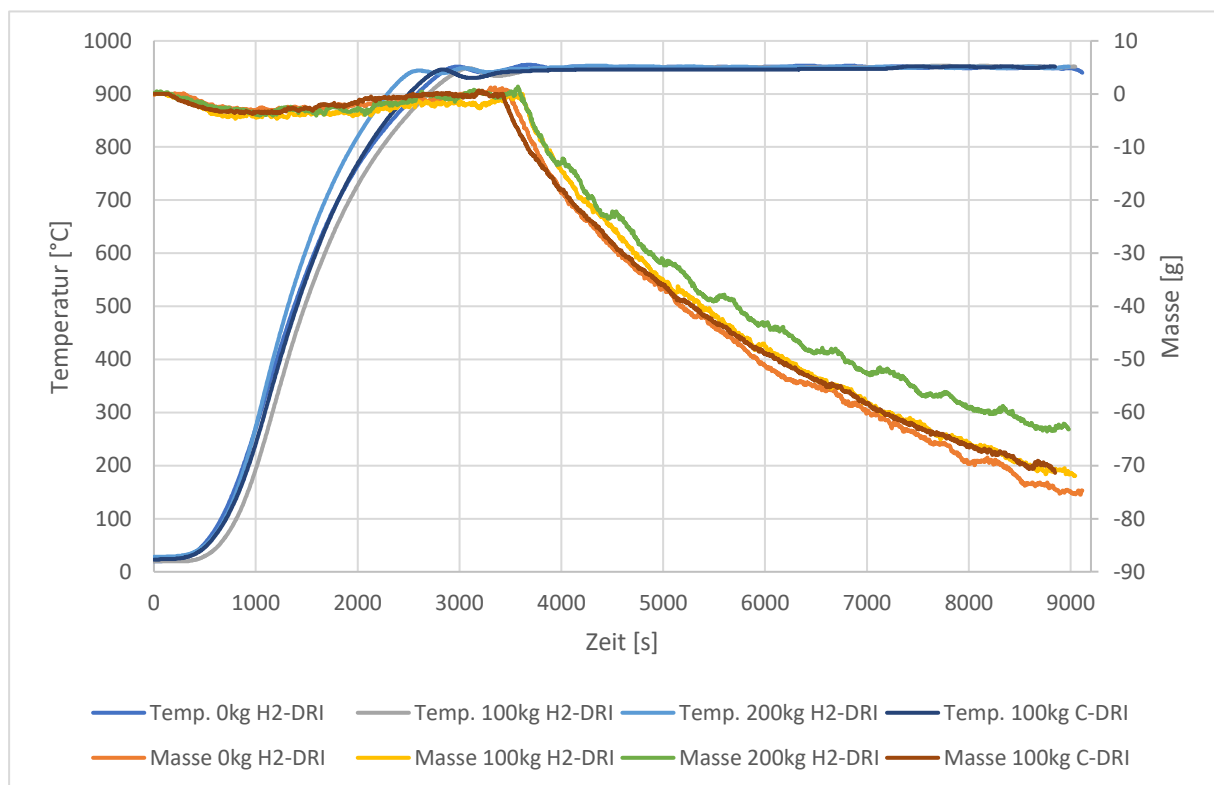


Abbildung 47: Temperatur- und Massenverläufe der Vorreduktion für REAS Versuche



Abbildung 48: Möllermischung 0 kg DRI vor Vorreduktion



Abbildung 49: Möllermischung 0 kg DRI nach Vorreduktion



Abbildung 50: Möllermischung 100 kg H₂-DRI vor Vorreduktion



Abbildung 51: Möllermischung 100 kg H₂-DRI nach Vorreduktion

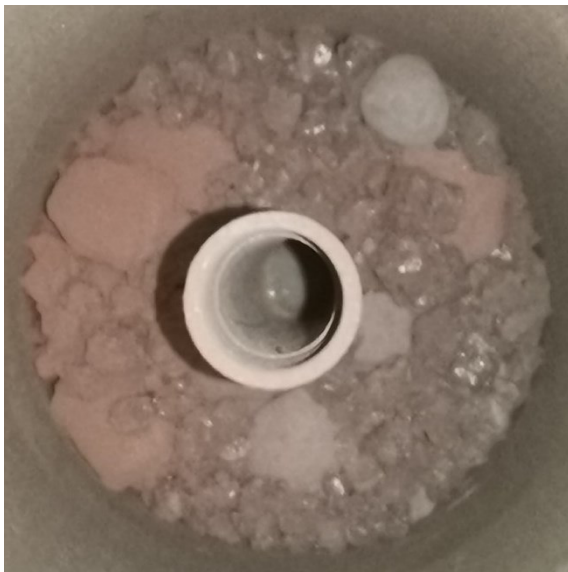


Abbildung 52: Möllermischung 200 kg H₂-DRI vor Vorreduktion in D75-Retorte



Abbildung 53: Möllermischung 200 kg H₂-DRI nach Vorreduktion



Abbildung 54: Möllermischung 100 kg C-DRI vor Vorreduktion



Abbildung 55: Möllermischung 100 kg C-DRI nach Vorreduktion

5.3.2 REAS Versuche

Die Ein- und Auswaagen der Einsatzmaterialien der REAS Versuche sind in **Tabelle 24** aufgelistet. Die vier wichtigsten Temperaturpunkte, wie in **Tabelle 5** erklärt, der REAS

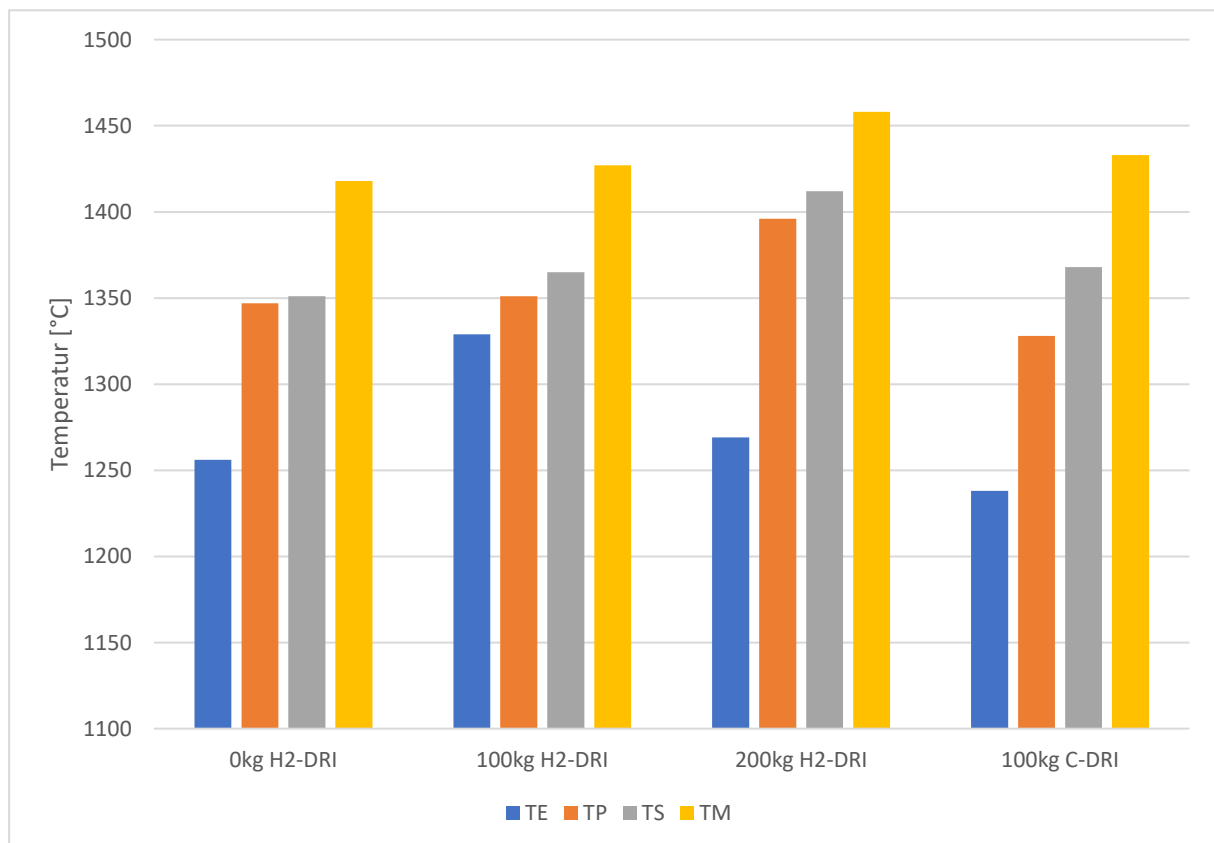
Versuche sind in **Tabelle 25** angegeben und zum leichtern Vergleich in **Abbildung 56** dargestellt.

Tabelle 24: Ein- und Auswaagen der Einsatzmaterialien der REAS Versuche

Einsatzmassen [g]	0kg H₂-DRI	100kg H₂-DRI	200kg H₂-DRI	100kg C-DRI
Tiegel	604,3	597,3	597,8	602,2
Möllermischung	353,5	348,8	351,1	349,1
Koks unten	20	20,1	19,8	20,1
Koks oben	20	20,3	19,8	19,9
Einführhilfe	0,6	0,5	0,6	0,7
Stempel	253,2	269,4	272,2	261,2
Ausbaumassen [g]				
Abtropftiegel	258,7	274,6	254,1	278,9
Koks	20	24,4	12,5	24,5
restl. Tiegelinhalt	14,2	35,3	Resteisen im Tiegel	22,1
Tiegel	642,6	602,4	675,2	618,3
Stempel	260,5	268,2	261,2	245,7

Tabelle 25: Haupttemperaturen REAS Versuche; Erklärung siehe **Tabelle 5**

	0kg H ₂ -DRI	100kg H ₂ -DRI	200kg H ₂ -DRI	100kg C-DRI
T_E [°C]	1256	1329	1269	1238
T_P [°C]	1347	1351	1396	1328
T_S [°C]	1351	1365	1412	1368
T_M [°C]	1418	1427	1458	1433
Δ_{TS-TE} [°C]	95	36	143	130
Δ_{TS-TP} [°C]	4	14	16	40
Δ_{TM-TE} [°C]	162	98	189	195

**Abbildung 56:** Vergleich Haupttemperaturen der REAS Versuche

In **Abbildung 57** sind die Produkte des REAS Versuchs mit 100 kg H₂-DRI pro Tonne Roheisen ersichtlich. Links im Bild ist die Schlacke, und rechts im Bild ist das Metall erkennbar. Nachfolgend in **Abbildung 58** bis **Abbildung 61** sind Ausschnitte der Prozessverläufe der REAS Versuche abgebildet. Der starke Temperaturabfall kurz vor Ende des Versuchs mit 0 kg DRI lässt sich auf einen Messfehler zurückführen. Für eine bessere Sichtbarkeit der wichtigen Punkte, Starten die Prozessverläufe erst ab ca. 1200 °C. Beim Aufheizen bis dorthin gibt es keine wichtigen Erkenntnisse oder Punkte. Die vier Haupttemperaturen sind mit vertikalen Linien und der Temperatur eingetragen. Die Erweichungstemperatur ist aus den Prozessdaten ausgelesen, und wurde in die Diagramme eingefügt.

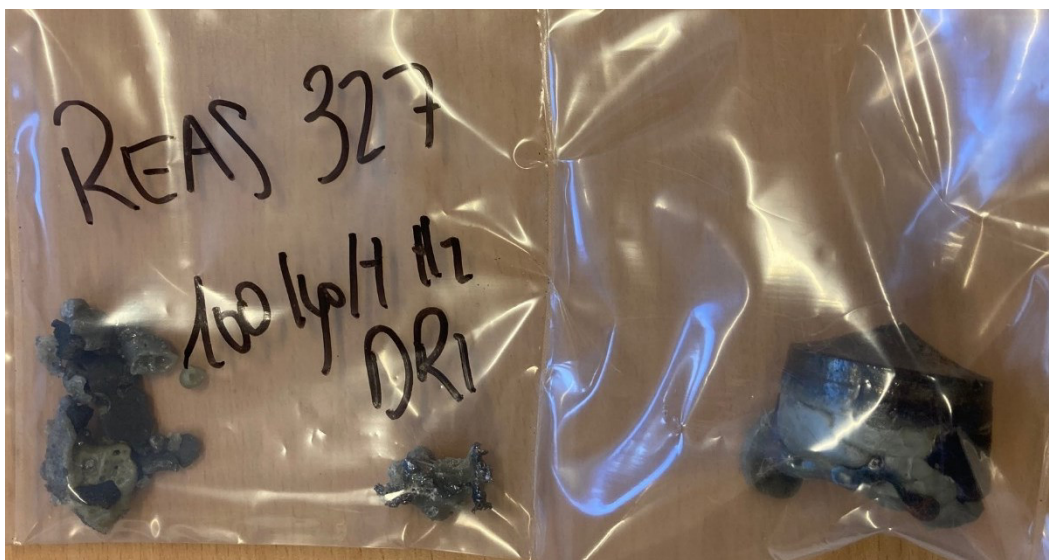


Abbildung 57: Produkte REAS Versuch mit 100 kg H₂-DRI

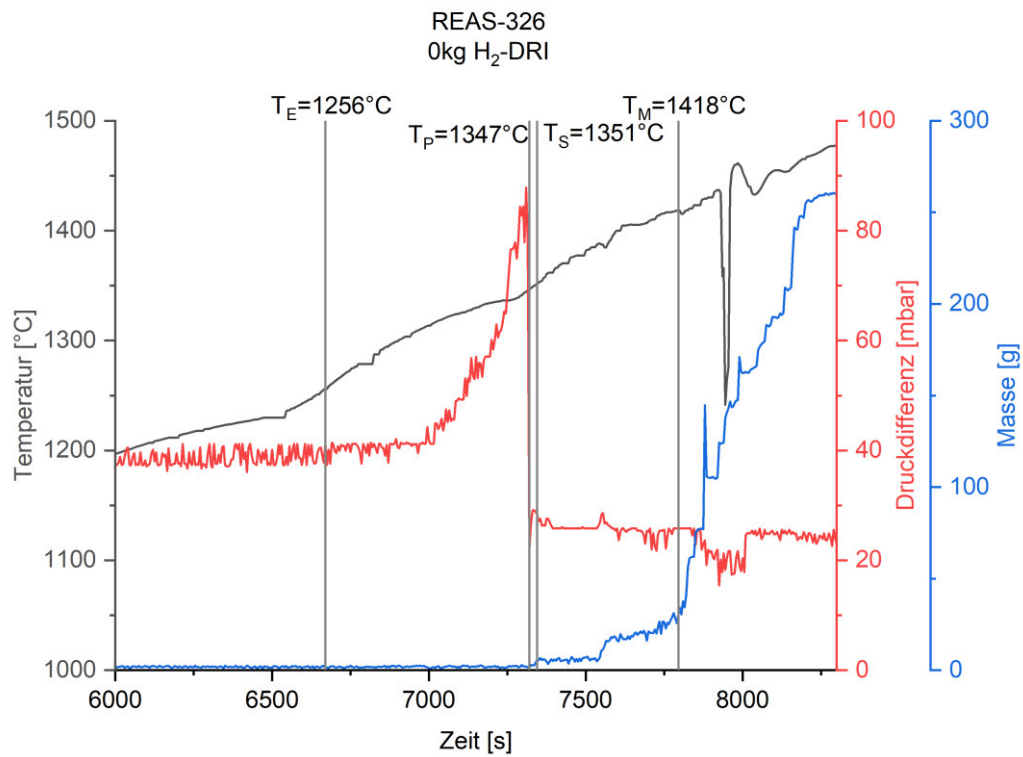


Abbildung 58: Prozessverlauf 0kg H₂-DRI

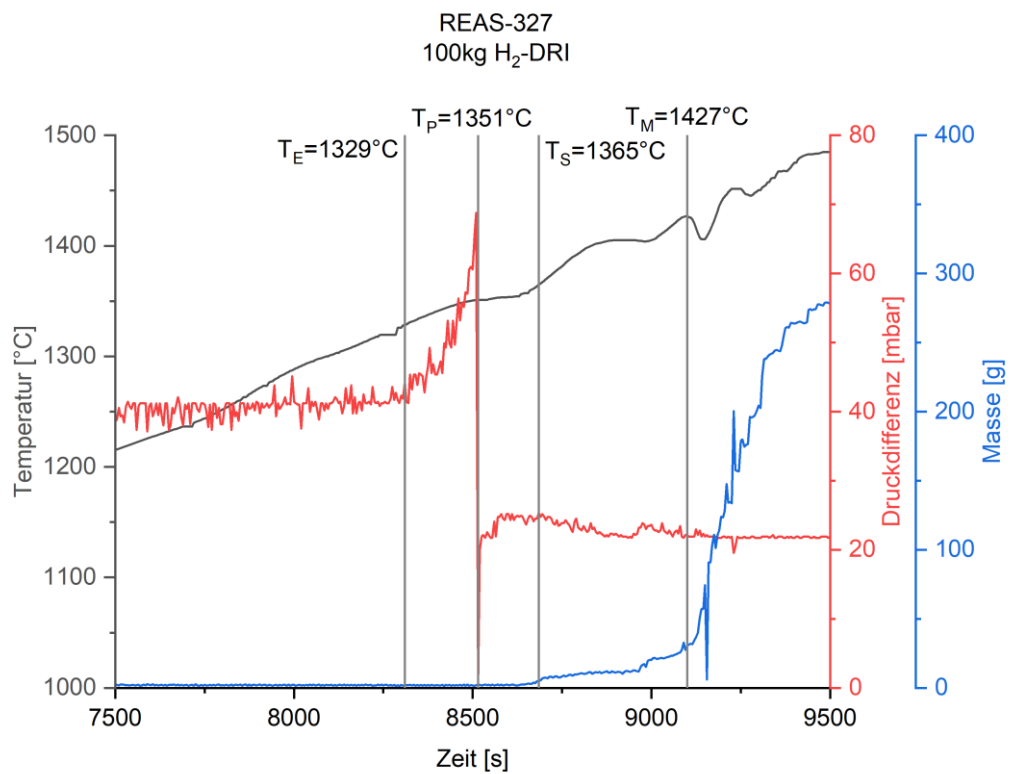


Abbildung 59: Prozessverlauf 100kg H₂-DRI

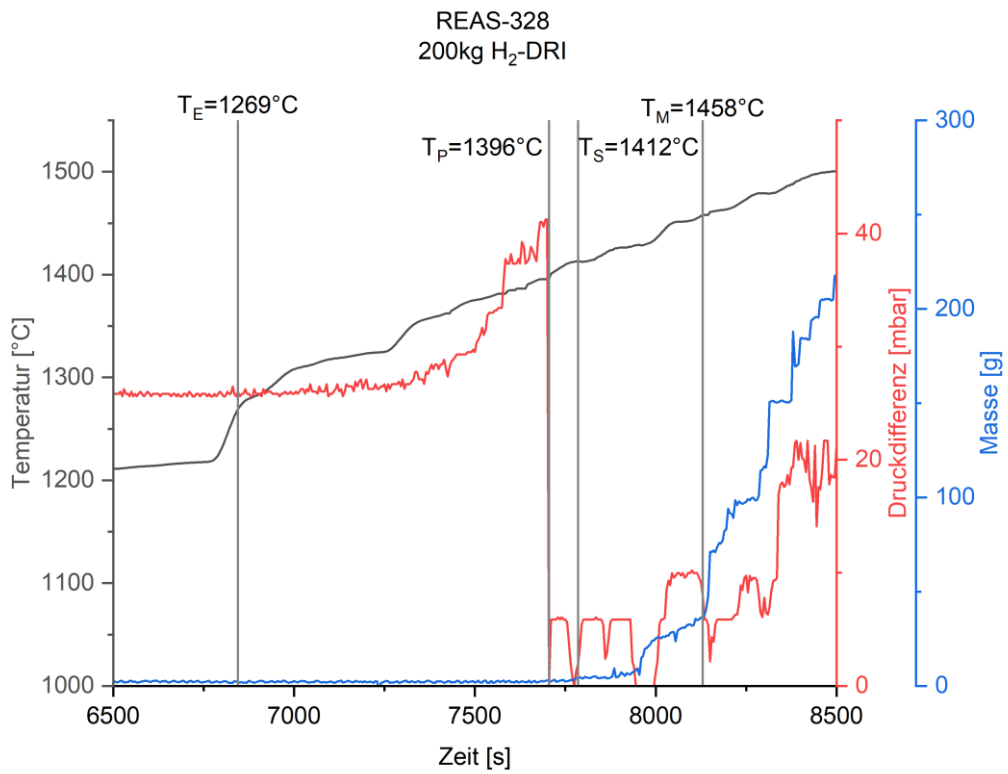


Abbildung 60: Prozessverlauf 200kg H₂-DRI

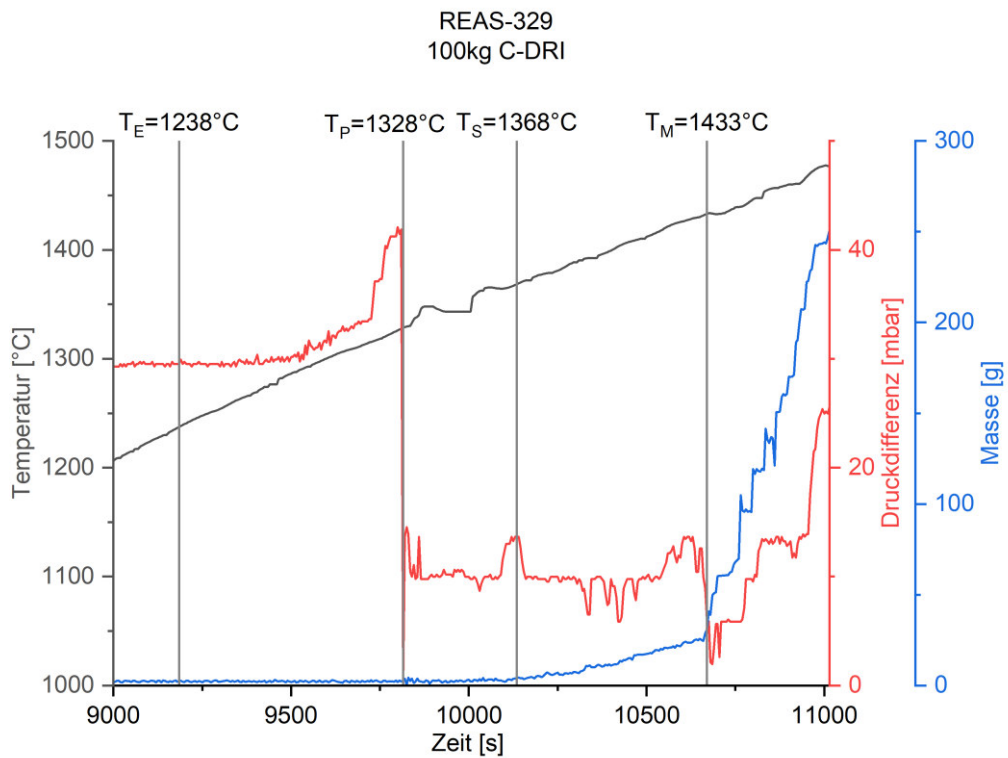


Abbildung 61: Prozessverlauf 100kg C-DRI

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1

Bei beiden Prozessverläufen der Reduktion des Niedertemperaturzerfallstest wie in **Abbildung 22** und **Abbildung 23** ersichtlich, gibt es anfangs eine Gewichtsabnahme und anschließend eine Gewichtszunahme bevor der Reduktionsprozess beginnt. Diese Schwankungen in der Masse ist auf thermische Auftriebseffekte der Retorte im Ofen zurückzuführen. Dieser Effekt wurde auch bei der DRI-Herstellung, Reduction under Load Versuche und Vorreduktionen für die REAS Versuche festgestellt.

Beim Prozessverlauf des Niedertemperaturzerfalls der MIDREX-Pellets kann eine klare Gewichtsabnahme von 17,1 g während der Reduktion festgestellt werden. Die Massenabnahme kommt von der Reduktion des Sauerstoffs von den Eisenoxiden. Dabei wurde nur ein Reduktionsgrad von 12,4% erreicht. Im Gegensatz dazu kam es bei der Reduktion des DRI zu einer leichten Gewichtszunahme von 4,9 g. Das kann durch eine Reoxidation des zuvor reduzierten Eisenerzträgers kommen, beziehungsweise durch eine leichte Aufkohlung.

In der **Tabelle 19** sind die Zerfallsindizes (RDI) der beiden Versuche mit MIDREX-Pellets und H₂-DRI ersichtlich. Dabei ist erkennbar, dass der RDI_{+6,3}, also der Anteil der Körner über 6,3 mm bei den MIDREX-Pellets höher ist als beim DRI. Bei den RDI-Anteilen mit den Korngrößen kleiner als 3,15 mm und 0,5 mm, sind die RDI-Anteile größer als die der MIDREX-Pellets. Das bedeutet, dass die Kornfraktionen beim DRI nach dem Niedertemperaturzerfallstest kleiner sind, und größer bei den MIDREX-Pellets. Der Unterschied könnte noch ausgeprägter sein, da die MIDREX-Pellets in der Retorte feststeckten und Gewalt angewendet werden musste, um sie aus der Retorte zu bekommen. Jedoch ist die geringere Festigkeit des DRI im Gegensatz zu den MIDREX-Pellets aufgrund ihrer höheren Porosität feststellbar.

6.2 Reduction under Load nach ISO 7992

Um bei allen vier Versuchen eine gleiche Basis zu haben, wurde festgelegt, den Versuch mit 0 kg H₂-DRI pro Tonne Roheisen normgerecht, bei Erreichen eines Reduktionsgrades von 80% zu beenden. Die weiteren Versuche wurden nach der gleichen Reduktionszeit wie der erste gestoppt. Wie jedoch in **Tabelle 21** erkannt werden kann, liegt der Reduktionsgrad bei 84,5%. Die berechnete Massenabnahme würde 228,9 g betragen. Die Reduktion wurde bei einer Massenabnahme, laut Prozesswaage, von 230 g nach 90 Minuten gestoppt. Die Auswaage ergab jedoch eine Massenabnahme von 242,1 g, was einen höheren Reduktionsgrad entspricht. Der Wiegefehler entstand möglicherweise durch einen fehlerhaften Einfluss des Kabels des unteren Thermoelements. Jedoch wurden die anderen Versuche auch für 90 Minuten reduziert.

Die prozentuale Massenabnahme des Sinters ist bei allen Versuchen sehr ähnlich. Jedoch sinkt die prozentuale Massenabnahme beim Stückerz, Pellets und DRI mit Zugabe von H₂-DRI. Beim Versuch mit C-DRI ist die prozentuale Massenabnahme wiederum höher. Das kann auch in der **Tabelle 21** beim abnehmenden Reduktionsgrad von 0 kg H₂-DRI mit 84,5%, über 100 kg H₂-DRI mit 83,2% zu 200 kg H₂-DRI mit 82,9% erkannt werden. Die Abnahme des Reduktionsgrades in der gleichen Reduktionszeit hängt mit dem immer größer werdenden Anteil an H₂-DRI in der Möllermischung zusammen, da schon vorreduziertes DRI in die Möllermischung gegeben wurde, und dadurch weniger Sauerstoff abgebaut werden kann. Ein hoher Reduktionsgrad von 88,1% ergibt sich bei dem Versuch mit 100 kg C-DRI. Der erhöhte Reduktionsgrad kann von dem Zusätzlichen Kohlenstoff in der Möllermischung kommen, der das Boudouard-Gleichgewicht auf die Produktseite verschiebt, was zu mehr CO führt, welches mehr Oxide reduzieren kann.

Der Stempeldruck während der Prozesse betrug 50 kPa. An dem Vergleich der Stempelwege wie in **Abbildung 44** sichtbar, ergab sich bei allen Versuchen ein ähnliches Verhalten. Zu Beginn fährt der Stempel auf die Betthöhe, und steigt anschließend zum Anfangsmaximum. Die Stempelwege sinken anschließend durch die Wärmedehnung etwas ab. Beim weiteren Aufheizen der Proben steigen die Stempelwege wieder. Bei der Wartezeit für den Temperatenausgleich bleibt der Stempelweg konstant, beziehungsweise steigt er minimal. Auch in der Stickstoffatmosphäre vor der Reduktion werden die Möllermischungen schon etwas komprimiert. Ab Anfang bis Ende der Reduktion steigt der Stempelweg, da durch

die Reduktion die chargierten Stoffe poröser werden und zusammenbacken. Die Differenzen der Stempelwege in **Tabelle 22** sind je nach Möllermischung verschieden. Da auch jede Möllermischung über der steigenden Temperatur ein anderes Ausdehnungs- und Zusammenbackverhältnis hat, ist die Differenz des Stempelweges vom Beginn bis Ende der Reduktion am aussagekräftigsten. Dabei ist erkennbar, dass die Differenz des Stempelweges von 0 kg über 100 kg auf 200 kg H₂-DRI ansteigt, was eine höhere Kompression der Mischung bedeutet. Daraus kann eine geringere Festigkeit des H₂-DRI gedeutet werden. Die Möllermischung mit 100kg C-DRI hat den höchsten Differenzwert des Stempelweges während der Reduktion. Durch den höheren Reduktionsgrad der Mischung, ist die gesamte Mischung als auch das C-DRI poröser, und dadurch nicht so druckfest.

Der gemessene Differenzdruck in **Tabelle 23** ist so gering, dass keine qualitative Aussage getroffen werden kann. Die Genauigkeit der Messung mit 0,1 mbar ist zu niedrig, um die Unterschiede in den verschiedenen Möllermischungen zu erkennen.

6.3 REAS Versuche

Die Berechnung der Massenabnahme für die Vorreduktionen waren korrekt, um die geforderten 350 g Probemasse für die REAS Versuche zu erreichen. Die in **Abbildung 47** gezeigten Temperatur- und Massenverläufe aller Vorreduktionen sind störungsfrei. Der Massenverlauf der 200 kg H₂-DRI Vorreduktion weist jedoch während der Reduktion positive Sprünge auf, die nicht nachvollziehbar sind. Diese Schwankungen könnten durch den Kontakt des Thermoelements, beziehungsweise durch die Auftriebseffekte entstanden sein, falls die Retorte nicht exakt gerade hing. Da die Auswaage jedoch keine Abweichung zeigte, wurde darauf nicht näher eingegangen.

Die Erweichungstemperatur (T_E) ist definiert als die Temperatur, wenn der Stempelweg 50% seines Maximalweges gefahren ist. Bei den REAS Versuchen in Linz ist der Stempelweg maximal 100 mm. Daraus resultiert, dass T_E bei 50 mm Stempelweg gemessen wird. Die T_E liegt bei den drei Versuchen, außer mit 100 kg H₂-DRI, sehr nahe beisammen, wie in **Tabelle 25** und **Abbildung 56** ersichtlich. Beim Versuch mit 100 kg H₂-DRI ist die Erweichungstemperatur mit 73 °C höher als bei dem Versuch mit 0 kg H₂-DRI, und 60 °C höher als beim Versuch mit 200 kg H₂-DRI. Die sehr hohe T_E beim Versuch mit 100 kg H₂-DRI ist auch in **Abbildung 59** erkennbar. Die T_E ist dabei erst dort, wo der Differenzdruck stark zum Steigen beginnt. Im Gegensatz dazu ist die T_E bei den anderen Versuchen wie in den **Abbildung 58**, **Abbildung 60** und **Abbildung 61** zu sehen sehr viel früher. Der einzige

erkennbare und erklärbare Unterschied der zu dieser erhöhten T_E führen kann, ist das während des Aufwärmens von 460 °C bis 1060 °C die Stickstoffzufuhr unterbrochen war. Die Mischung mit 100 kg C-DRI hat zu der Standardmischung eine um 18 °C niedrigere T_E , was auf eine niedrigere Festigkeit der Mischung mit C-DRI schließen lässt.

Die Temperatur, bei der der Druckverlust auftritt (T_P), ist der Punkt, wo die ersten kleinen Mengen an niedrigschmelzenden Schlackenbestandteile der Möllermischung beginnen aufzuschmelzen. Dabei ist zu erkennen, dass im Gegensatz zu Standardmischung mit 0 kg H₂-DRI die Mischungen mit 100 kg und 200 kg H₂-DRI eine Steigerung in T_P aufweisen. Die Basizität B_2 der Mischungen ist gleich, jedoch verändern sich die Mengen der restlichen Gangartanteile, (Mg-, Al-, Mn-, Na-Oxide, S und P), was den Schmelzpunkt der ersten Phasen beeinflussen könnte. Der Versuch mit der Möllermischung mit 100 kg C-DRI hat wiederum einen niedrigen Schmelzpunkt als die Standardmischung ohne DRI.

Der Schlackenschmelzpunkt T_S ist der Punkt an dem die Schlacke zu fließen beginnt. Sie steigt im Gegensatz zu der Standardmischung bei 100 kg H₂-DRI an, und ist bei 200 kg H₂-DRI am höchsten. T_S ist bei der Möllermischung mit 100 kg C-DRI wie in **Tabelle 25** ersichtlich ist, fast gleich der Schlackenschmelztemperatur wie bei 100 kg H₂-DRI. Der Anstieg der Schlackenschmelztemperatur könnte mit der Erhöhung des DRI-Anteils und dadurch auch den erhöhten Reduktionsgrad zusammenhängen. Die geringeren Mengen an FeO könnten die Temperatur für das Erschmelzen der primären Schlacke nach oben verschieben.

T_P und T_S liegen bei der Standardmischung und bei den Mischungen mit 100 kg und 200 kg H₂-DRI sehr knapp zusammen, mit maximal 16 °C. Das bedeutet, dass das Temperaturintervall zwischen dem Aufschmelzen erster Schlackenbestandteile und den fließen größerer Schlackenmengen sehr gering ist, was die Permeabilität einer solchen Mischung im Hochofen nur wenig beeinflusst. Bei der Mischung mit 100 kg C-DRI liegen die zwei Temperaturen um 40 °C auseinander, woraus man eine schlechtere Durchgasbarkeit des Hochofens deuten kann.

Die Schmelztemperatur des Metalls T_M steigt auch von der Standardmischung über den Versuch mit 100 kg H₂-DRI an, und ist bei 200 kg H₂-DRI am höchsten. T_M der Mischung mit 100 kg C-DRI ist mit nur 6 °C Unterschied sehr nahe am Metallschmelzpunkt des Versuches mit 100 kg H₂-DRI. Hierbei ist zu erkennen, dass ein höherer Anteil an metallischen Eisen in der Möllermischung eine höhere Schmelztemperatur des Eisens zufolge hat.

Bei den Versuchen mit 200 kg H₂-DRI und 100 kg C-DRI konnte im Gegensatz zu der Standardmöllermischung mit 0 kg DRI eine Erhöhung der Temperaturdifferenz von der Erweichungstemperatur bis zur Metallschmelztemperatur beobachtet werden. Die Differenz

beim Standardversuch beträgt 162 °C. Beim Versuch mit 200 kg H₂-DRI beträgt die Differenz 189 °C und beim Versuch mit 100 kg C-DRI sogar 195 °C. Beim Vergleich der Differenzen des Schlackenschmelzpunkts und der Erweichungstemperatur ist ein ähnliches Verhalten erkennbar. Die Differenz bei der Standardmischung ist 95 °C, bei 200 kg H₂-DRI ist sie 143 °C und bei 100 kg C-DRI 130 °C. Auch die Differenzen zwischen Schlackenschmelztemperatur und Druckabfalltemperatur steigen bei Zugabe von DRI. Der vergrößerte Bereich zwischen Erweichungstemperatur und Schlackenschmelztemperatur beziehungsweise Metallschmelztemperatur bei der Zugabe von DRI in Möllermischung kann die Permeabilität des Hochofens negativ beeinflussen.

7 Zusammenfassung

Der Hochofenprozess produziert die größten CO₂-Emissionen in der Eisen- und Stahlindustrie. Bis neue Prozesse mit geringeren CO₂-Emissionen marktreif sind und in geforderten Mengen produzieren können, müssen Übergangslösungen gefunden werden. Eine solche Übergangslösung wäre die direkte Reduktion von Eisenerzen mit Erdgas beziehungsweise Wasserstoff, welche im Vergleich zu der Koksherstellung und Koksverwendung im Hochofen weniger CO₂-Emissionen verursacht. Bei Einsatz von DRI würde der Hochofen vermehrt als Schmelzaggregat und weniger als Reduktions- und Schmelzaggregat dienen. HBI wird heutzutage schon erfolgreich in Hochöfen eingesetzt. Der Einsatz von DRI gestaltet sich jedoch schwieriger. DRI ist poröser und weist dadurch eine geringere Festigkeit auf. Durch die geringere Festigkeit eines Möllersbestandteils, kann dieser unter der Last der Möllersäule zerfallen und frühzeitig erweichen, was die Permeabilität und dadurch die Funktion und Produktivität des Hochofens beeinträchtigen könnte. Um das Zerfalls-, Erweichungs- und Abschmelzverhalten solcher Möllermischungen mit DRI-Zusatz zu untersuchen, wurden verschiedene Versuche durchgeführt und ausgewertet.

Beim Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1 konnte klar beobachtet werden, dass das DRI im Gegensatz zu den MIDREX-Pellets nach dem Tumbeln viel stärker zerfallen ist. Dadurch ist eine geringere Festigkeit des poröseren DRI bestätigt.

Bei den Reduction under Load Versuchen konnte festgestellt werden, dass die Möllermischung mit einem steigenden H₂-DRI Gehalt stärker durch den Stempel komprimiert werden kann, was eine niedrigere Festigkeit darstellt. Die C-DRI ist anscheinend noch weniger druckfest, hat aber jedoch in der gleichen Prozesszeit einen höheren Reduktionsgrad erreicht, was auf eine schnellere Reduktion schließen lässt.

Eine Erhöhung der Erweichungs- und Schmelztemperaturen durch die Zugabe von DRI in die Möllermischung lässt sich bei den durchgeführten REAS Versuchen feststellen. Auch eine Vergrößerung der Bereiche zwischen Erweichen und Aufschmelzen kann bei der Zugabe von

DRI beobachtet werden. Das würde die kohäsive Zone im Hochofen vergrößern, und sich negativ auf die Permeabilität und Produktivität auswirken.

Beim Vergleich von H₂-DRI und C-DRI bei den Reduction under Load Versuchen und bei den REAS Versuchen, konnte eine höhere Festigkeit der H₂-DRI im Gegensatz zum C-DRI festgestellt werden.

Beim Vergleich aller Versuche miteinander, konnte die geringere Festigkeit einer Möllermischung mit DRI festgestellt werden. Auch die Erweiterung der kohäsiven Zone der Möllermischung bei Zugabe von DRI konnte ermittelt werden. Die angesprochenen Nachteile des DRI im Einsatz im Hochofen, im Gegensatz zum HBI, könnten sich negativ auf die Permeabilität des Hochofens auswirken. Die gesteigerte Produktivität und die Emissionsreduktion sollten aber die Nachteile aufheben. Möglichweise könnte durch eine Prozessoptimierung oder etwaige Zusätze in der DRI-Produktion die Festigkeit des DRI gesteigert werden, und so die Einsatzmenge weiter erhöht werden. Das Potential für den Einsatz von DRI im Hochofen ist wesentlich, und könnte beim Erreichen der Klima- und Emissionsziele der Eisen- und Stahlindustrie eine wesentliche Rolle bei der Roheisenerzeugung spielen.

Literaturverzeichnis

- [1] carbonbrief, These 553 steel plants are responsible for 9% of global CO2 emissions: <https://www.carbonbrief.org/guest-post-these-553-steel-plants-are-responsible-for-9-of-global-co2-emissions.>, abgerufen am 10.01.2022
- [2] europarl, Die EU und das Übereinkommen von Paris: Auf dem Weg zur Klimaneutralität: <https://www.europarl.europa.eu/news/de/headlines/society/20191115STO66603/die-eu-und-das-ubereinkommen-von-paris-auf-dem-weg-zur-klimaneutralitat.>, abgerufen am 10.01.2022
- [3] worldsteel, World Steel in Figures 2021: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2021/world-steel-in-figures-2021.html.>, abgerufen am 27.12.2021
- [4] midrex, Impact of HBI Use in Integrated Steel Plants: Environmental Impact and OPEX Comparison: [https://www.midrex.com/tech-article/impact-of-hbi-use-in-integrated-steel-plants-environmental-impact-and-opex-comparison/.](https://www.midrex.com/tech-article/impact-of-hbi-use-in-integrated-steel-plants-environmental-impact-and-opex-comparison/), abgerufen am 11.01.2022
- [5] IEA, Iron and Steel technology roadmap: <https://www.iea.org/reports/iron-and-steel-technology-roadmap.>, abgerufen am 15.01.2022
- [6] S. Jahanshahi, J.G. Mathieson and H. Reimink, Low Emission Steelmaking. J. Sustain. Metall. 2 (2016), 3, pp. 185–190. doi:10.1007/s40831-016-0065-5
- [7] K. Huitu, M. Helle, H. Helle, M. Kekkonen and H. Saxén, Optimization of Midrex Direct Reduced Iron Use in Ore-Based Steelmaking. steel research int. 86 (2015), 5, pp. 456–465. doi:10.1002/srin.201400091

- [8] C. Yilmaz and T. Turek, Modeling and simulation of the use of direct reduced iron in a blast furnace to reduce carbon dioxide emissions. *Journal of Cleaner Production* 164 (2017), pp. 1519–1530. doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.043
- [9] A. Griesser and T. Buergler, Use of HBI in Blast Furnace. *Berg Huettenmaenn Monatsh* 164 (2019), 7, pp. 267–273. doi:10.1007/s00501-019-0865-6
- [10] K. Huitu, H. Helle, M. Helle, M. Kekkonen and H. Saxén, Optimization of Steelmaking Using Fastmet Direct Reduced Iron in the Blast Furnace. *ISIJ Int.* 53 (2013), 12, pp. 2038–2046. doi:10.2355/isijinternational.53.2038
- [11] M. Atsushi, H. Uemura, T. Sakaguchi, MIDREX processes (2010).
- [12] P. Cavaliere, Direct Reduced Iron: Most Efficient Technologies for Greenhouse Emissions Abatement, in: P. Cavaliere (Ed.), *Clean Ironmaking and Steelmaking Processes*. pp. 419–484, Cham (2019), Springer International Publishing.
- [13] R. Frueham and C. Manning cmanning@bu.edu, AISI/DOE Technology Roadmap Program: Behavior of Phosphorus in DRI/HBI During Electric Furnace Steelmaking. DOE/ID/13554/9815 (2001).
- [14] X. Jiang, L. Wang and F.M. Shen, Shaft Furnace Direct Reduction Technology - Midrex and Energiron. *AMR* 805-806 (2013), pp. 654–659. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.805-806.654
- [15] K.-R. Hegemann and R. Guder, *Roheisenerzeugung*. Wiesbaden (2019), Springer Fachmedien Wiesbaden.
- [16] S. Ueda, T. Kon, H. Kurosawa, S. Natsui, T. Ariyama and H. Nogami, Influence of Shape of Cohesive Zone on Gas Flow and Permeability in the Blast Furnace Analyzed by DEM-CFD Model. *ISIJ Int.* 55 (2015), 6, pp. 1232–1236. doi:10.2355/isijinternational.55.1232
- [17] X. Liu, T. Honeyands, G. Evans, P. Zulli and D. O’Dea, A review of high-temperature experimental techniques used to investigate the cohesive zone of the ironmaking blast furnace. *Ironmaking & Steelmaking* 46 (2019), 10, pp. 953–967. doi:10.1080/03019233.2018.1464107
- [18] W. Zhang, A Review on the Dissection of Quenched Blast Furnaces—Spanning from the Early 1950s to the 1970s. *Processes* 4 (2016), 4, pp. 36. doi:10.3390/pr4040036
- [19] M. Guha, Revealing cohesive zone shape and location inside blast furnace. *Ironmaking & Steelmaking* 45 (2018), 9, pp. 787–792. doi:10.1080/03019233.2017.1338385

- [20] C. Lex, Bewertung des Reoxidationsverhaltens von Direct Reduced Iron unter Gichtgasatmosphäre .
- [21] M.B. Hanel, J.F. Schenk, H. Mali, F. Hauzenberger, C. Thaler and H. Stocker, Characterization of Ferrous Burden Material for Use in Ironmaking Technologies. Berg Huettenmaenn Monatsh 160 (2015), 7, pp. 316–319. doi:10.1007/s00501-015-0374-1
- [22] L. S. Ökvist, Optimisation of the slag formation in a blast furnace charged with 100% pellets. undefined (2001)
- [23] R.C. Gupta and J.P. Gautam, The Effect of Additives and Reductants on the Strength of Reduced Iron Ore Pellet. ISIJ International 43 (2003), 12, pp. 1913–1918. doi:10.2355/isijinternational.43.1913
- [24] P. Kaushik and R.J. Fruehan, Mixed burden softening and melting phenomena in blast furnace operation Part 2 – Mechanism of softening and melting and impact on cohesive zone. Ironmaking & Steelmaking 33 (2006), 6, pp. 520–528. doi:10.1179/174328106X118125
- [25] P.F. Nogueira and R.J. Fruehan, Blast furnace burden softening and melting phenomena: Part I. Pellet bulk interaction observation. Metall and Materi Trans B 35 (2004), 5, pp. 829–838. doi:10.1007/s11663-004-0077-6
- [26] P.F. Nogueira and R.J. Fruehan, Blast furnace burden softening and melting phenomena: Part II. Evolution of the structure of the pellets. Metall and Materi Trans B 36 (2005), 5, pp. 583–590. doi:10.1007/s11663-005-0049-5
- [27] International Standard, Iron ores - Determination of reducibility. ISO 4695 (1995).
- [28] International Standard, Iron ores for blast furnace feedstocks — Determination of low-temperature reduction-disintegration indices by static method: Part 1: Reduction with CO, CO₂, H₂ and N₂. 4696-1:2007 (2007).
- [29] International Standard, Iron ores for blast furnace feedstocks — Determination of low-temperature reduction-disintegration indices by static method: Part 2: Reduction with CO and N₂. ISO 4696-2:2007 (2007).
- [30] International Standard, Iron ore pellets - Determination of crushing strength. ISO 4700:1996 (1996).
- [31] B. Monsen, E. Thomassen, I. Brakstad, E. Ringdalen and P.H. Hoegaas, Characterization of DR Pellets for DRI Applications. AISTech 2015 Proceedings (2015).

[32] International Standard, Iron ores - Determination of reduction properties under load. ISO 7992:1992 (1992).

[33] International Standard, Iron ores for blast furnace feedstocks - Determination of reduction under load. ISO 7992:2007 (2007).

[34] International Standard, Iron ore pellets - Determination of clustering of feedstock for direct reduction by gas reforming processes. ISO 11256:1998 (1998).

[35] W.F. van der Vyver, Evaluation of the REAS test for blast furnace charge materials: Evaluation of the REAS test for blast furnace charge materials .

[36] M.B. Hanel, Characterization of Ferrous Burden Material for Use in Ironmaking technologies. Leoben (2014).

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Unterschied DRI und HBI [11]	5
Abbildung 2: Flussdiagramm MIDREX-Verfahren [14]	7
Abbildung 3: Flussdiagramm ENERGIRON Verfahren [14].....	8
Abbildung 4: Zonen Hochofen [15].....	9
Abbildung 5: Verschiedene Formen der kohäsiven Zone im Hochofen [16]	11
Abbildung 6: Konturen eines Aufschmelzenden Partikels [22].....	12
Abbildung 7: Sinter	20
Abbildung 8: Stückerz.....	20
Abbildung 9: Poltava-Pellets	20
Abbildung 10: MIDREX-Pellets	20
Abbildung 11: Skizze Vertikalreduktionsaggregat [36]	22
Abbildung 12: Vertikaler Reduktionsofen	23

Abbildung 13: Retorte D75.....	25
Abbildung 14: Retorte D125.....	25
Abbildung 15: Foto und Skizze der Drehtrommel [36].....	26
Abbildung 16: REAS-Aggregat.....	27
Abbildung 17: Herstellung H ₂ -DRI.....	29
Abbildung 18: Aufkohlungsprozess des C-DRI	30
Abbildung 19: H ₂ -DRI.....	31
Abbildung 20: C-DRI.....	31
Abbildung 21: Input/Output Hochofen	33
Abbildung 22: Prozessverlauf NT-Zerfall Hochofen-Pellets.....	39
Abbildung 23: Prozessverlauf NT-Zerfall DRI.....	39
Abbildung 24: NT-Zerfall HO-Pellets größer 6,3 mm.....	40
Abbildung 25: NT-Zerfall DRI größer 6,3 mm.....	40
Abbildung 26: NT-Zerfall HO-Pellets zwischen 6,3 und 3,15 mm.....	40
Abbildung 27: NT-Zerfall DRI zwischen 6,3 und 3,15 mm.....	40
Abbildung 28: NT-Zerfall HO-Pellets zwischen 3,15 und 0,5 mm.....	41
Abbildung 29: NT-Zerfall DRI zwischen 3,15 und 0,5 mm.....	41
Abbildung 30: NT-Zerfall HO-Pellets kleiner als 0,5 mm	41
Abbildung 31: NT-Zerfall DRI kleiner als 0,5 mm	41
Abbildung 32: RUL 0kg H ₂ -DRI vor Versuch in D125-Retorte.....	46
Abbildung 33: RUL 0kg H ₂ -DRI nach Versuch in D125-Retorte.....	46
Abbildung 34: RUL 100kg H ₂ -DRI vor Versuch in D125-Retorte.....	46
Abbildung 35: RUL 100kg H ₂ -DRI nach Versuch in D125-Retorte.....	46
Abbildung 36: RUL 200kg H ₂ -DRI vor Versuch in D125-Retorte.....	47
Abbildung 37: RUL 200kg H ₂ -DRI nach Versuch in D125-Retorte.....	47
Abbildung 38: RUL 100kg C-DRI vor Versuch in D125-Retorte.....	47
Abbildung 39: RUL 100kg C-DRI vor Versuch in D125-Retorte.....	47
Abbildung 40: Reduction under Load 0kg H ₂ -DRI	48

Abbildung 41: Reduction under Load 100kg H ₂ -DRI	48
Abbildung 42: Reduction under Load 200kg H ₂ -DRI	49
Abbildung 43: Reduction under Load 100kg C-DRI.....	49
Abbildung 44: Überlagerung des Stempelswegs der Reduction under Load Versuche ...	50
Abbildung 45: Überlagerung des Differenzdrucks der Reduction under Load Versuche .	51
Abbildung 46: Überlagerungen der Massen ab Beginn der Reduktionen bei den Reduktion under Load Versuchen	51
Abbildung 47: Temperatur- und Massenverläufe der Vorreduktion für REAS Versuche ..	52
Abbildung 48: Möllermischung 0 kg DRI vor Vorreduktion	53
Abbildung 49: Möllermischung 0 kg DRI nach Vorreduktion.....	53
Abbildung 50: Möllermischung 100 kg H ₂ -DRI vor Vorreduktion.....	53
Abbildung 51: Möllermischung 100 kg H ₂ -DRI nach Vorreduktion.....	53
Abbildung 52: Möllermischung 200 kg H ₂ -DRI vor Vorreduktion in D75-Retorte	54
Abbildung 53: Möllermischung 200 kg H ₂ -DRI nach Vorreduktion	54
Abbildung 54: Möllermischung 100 kg C-DRI vor Vorreduktion.....	54
Abbildung 55: Möllermischung 100 kg C-DRI nach Vorreduktion	54
Abbildung 56: Vergleich Haupttemperaturen der REAS Versuche	56
Abbildung 57: Produkte REAS Versuch mit 100 kg H ₂ -DRI.....	57
Abbildung 58: Prozessverlauf 0kg H ₂ -DRI.....	58
Abbildung 59: Prozessverlauf 100kg H ₂ -DRI.....	58
Abbildung 60: Prozessverlauf 200kg H ₂ -DRI.....	59
Abbildung 61: Prozessverlauf 100kg C-DRI.....	59

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Reaktionsgleichungen im Schacht und Reformier	6
Tabelle 2: Gegenüberstellung der Versuchsnormen [27],[28],[32]–[35]	19
Tabelle 3: chemische Zusammensetzungen der Einsatzmaterialien [m%]	21
Tabelle 4: Technische Daten des vertikalen Reduktionsaggregats [36].....	24
Tabelle 5: Beschreibung Haupttemperaturen beim REAS-Test.....	27
Tabelle 6: Prozess DRI-Herstellung	29
Tabelle 7: Aufkohlung C-DRI	30
Tabelle 8: chemische Zusammensetzung DRI [m%]; ermittelt über Massenbilanzen, C bestimmt über LECO	31
Tabelle 9: Prozess Niedertemperaturzerfall nach ISO 4696-1.....	32
Tabelle 10: Berechnung Möllermischung	34
Tabelle 11: Menge Einsatzmaterialien für 1000 kg Roheisen.....	34
Tabelle 12: Einsatzmaterialien für Reduction under Load Versuche	34
Tabelle 13: Berechnung Einwaage Vorreduktion für REAS-Versuche.....	35
Tabelle 14: Soll- und Isteinwaage für Reduction under Load Versuche.....	35
Tabelle 15: Prozessabfolge Reduction under Load ISO 7992	36
Tabelle 16: Soll-, Isteinwaage und Auswaage der Vorreduktion für REAS-Versuche	37
Tabelle 17: Prozessablauf Vorreduktion für REAS	37
Tabelle 18: Prozessablauf REAS-Versuch.....	37
Tabelle 19: Auswertung Niedertemperaturzerfall	38
Tabelle 20: Ein- und Auswaage der Reduction under Load Versuche.....	42

Tabelle 21: Massenabnahme und Reduktionsgrad der Reduction under Load Versuche.43

Tabelle 22: Stempelweg und Differenzen der Reduction under Load Versuche44

Tabelle 23: Differenzdrücke der Reduction under Load Versuche.....44

Tabelle 24: Ein- und Auswaagen der Einsatzmaterialien der REAS Versuche55

Tabelle 25: Haupttemperaturen REAS Versuche; Erklärung siehe **Tabelle 5**.....56